

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEIZE CORRADI GRODNISKI

MODELO PARA A MOBILIDADE EFETIVA EM DISPOSITIVOS BICAMADA DE
POLÍMERO E FULERENO

CURITIBA

2016

DEIZE CORRADI GRODNISKI

MODELO PARA A MOBILIDADE EFETIVA EM DISPOSITIVOS BICAMADA DE
POLÍMERO E FULERENO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física sob a orientação do Profº . Drº.Marlus Koehler.

CURITIBA

2016

Grodniski, Deize Corradi

Modelo para a mobilidade efetiva em dispositivos bicamada de polímero e fulereno / Deize Corradi Grodniski. – Curitiba, 2016.
81 f. : il.; tabs.

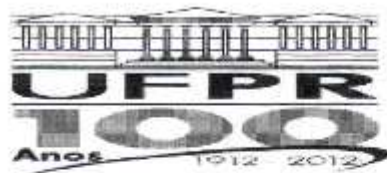
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Marlus Koehler

Bibliografia: p.76-81

1. Dispositivos fotoeletrônicos. 2. Polímeros. 3. Fulerenos.
I. Koehler, Marlus. II. Título.

CDD 530.41



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **DEIZE CORRADI GRODNISKI**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: *"Modelo para a Mobilidade efetiva em Dispositivos de Bicamada de Polímero e Fulereo"*.

Curitiba, 01 de março de 2016.

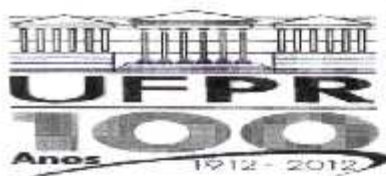
Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)

Prof. Dr. Luís Guilherme de Carvalho Rego (UFSC)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*"Modelo para a Mobilidade efetiva em Dispositivos de
Bicamada de Polímero e Fulereno".*

ALUNA

DEIZE CORRADI GRODNISKI

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 01 de março de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Kochler (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>C</u>
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego (UFSC)		<u>B</u>

“²⁹ Tu és a minha lâmpada, ó Senhor!

O Senhor ilumina-me as trevas.

³⁰ Contigo posso avançar contra uma tropa;

Com o meu Deus posso transpor muralhas.

³¹ Este é o Deus cujo caminho é perfeito;

A palavra do Senhor é comprovadamente genuína.

Ele é escudo para todos os que nele se refugiam.

³² Pois quem é Deus além do Senhor?

E quem é Rocha senão o nosso Deus?

*³³ É Deus quem me reveste de força e torna
perfeito o meu caminho.”*

A Bíblia Sagrada: nova versão internacional /

[traduzida pela comissão de tradução da

Sociedade Bíblica Internacional]. – São Paulo, 1993.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus.

Aos meus pais, pelo carinho, amor e paciência. Pela dedicação infinita, pelo conforto e suporte nos momentos difíceis.

Ao professor e orientador Marlus Koehler, pela paciência, pela dedicação em sempre me ajudar e ensinar.

À todos os meus amigos, e principalmente aos que conviveram diariamente comigo ao longo desses dois anos aguentando todas as minhas bobearias. Muito obrigada por tudo.

Ao Cléber Marchiori e a Natasha Yamamoto, pela disposição de tempo e dedicação em confeccionar os dispositivos em laboratório. E ao laboratório DINE – UFPR pela disposição dos materiais e dos resultados.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, simulamos a mobilidade efetiva dos portadores de carga em dispositivos com estrutura em bicamada formada pela heterojunção entre um polímero conjugado e fulereno. Tais simulações foram realizadas usando dois modelos desenvolvidos a partir da Teoria de Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC) e do modelo original desenvolvido por Parmenter e Ruppel para a injeção de dois portadores de carga em isolantes. O primeiro modelo considera uma estrutura bicamada entre dois materiais semicondutores orgânicos com uma interface ideal e abrupta entre eles. O segundo modelo é desenvolvido como consequência de resultados experimentais que mostram haver uma rugosidade na interface entre as duas camadas orgânicas, onde os dois materiais se misturam formando uma camada semelhante ao caso de uma estrutura em heterojunção de volume. Ele considera então a existência de uma camada intermediária de transporte bipolar entre duas camadas com transporte unipolar de elétrons no fulereno e buracos no polímero, respectivamente. O parâmetro limitante no transporte dos portadores de cargas nos filmes orgânicos é a mobilidade de recombinação, que determina o comportamento dos dispositivos. Dois limites foram estudados com a dependência da mobilidade de recombinação: caso para o Regime de Carga Espacial quando a mobilidade de recombinação é muito alta, e o caso para o Regime de Injeção de Plasma quando a mobilidade de recombinação é muito baixa comparada com a mobilidade dos portadores majoritários em cada camada. Por fim, fizemos os ajustes teóricos usando os dois modelos, em curvas de densidade de corrente em função da tensão ($J \times V$) para dispositivos bicamada construídos usando o polímero *poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]* (PSiF-DBT) como camada doadora de elétrons e o fulereno C_{60} como camada aceitadora de elétrons.

ABSTRACT

We propose two models to simulate the charge carrier's effective mobility in organic bilayer heterojunction devices formed by a conjugated polymer and fullerene. Those models are based on the classical theory of the Space Charge Limited Current (SCLC) and on the original model developed by Parmenter and Ruppel to describe the ambipolar charge injection in insulator. The first model considers a bilayer structure formed by an ideal abrupt interface between the two organic semiconductors. Yet experimental results indicate that the roughness of the polymeric film just after the deposition of the fullerene creates a mixed intermediate layer between two materials that resembles a bulk heterojunction. The second model considers then the presence of an intermediate layer with ambipolar transport sandwiched between two layers with unipolar transport of electron in the fullerene and holes in the polymer, respectively. The key parameter to limit the charge transport in the two models is the recombination mobility. We considered then two regimes: (i) the space charge limited regime that happens when the recombination mobility is low compared with the mobility of the majority carriers in each layer and (ii) the plasma regime that happens when the recombination mobility is high compared to the mobility of the majority carriers. Finally we applied the model to fit experimental current density versus applied voltage ($J \times V$) curves measured in devices using the polymer *poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]* PSiF as donor layer and the fullerene C₆₀ as acceptor layer.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
APRESENTAÇÃO	11
Capítulo 1 – Introdução.....	15
1.1 Polímero Conjugados.....	15
1.2 Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos.....	19
1.3 Dispositivos Fotovoltáicos.....	22
1.3.1 Princípio de Funcionamento.....	25
1.3.2 Caracterização no Escuro.....	28
1.4 Recombinação em Semicondutores Orgânicos.....	29
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica.....	32
2.1 Teoria do Transporte Limitado por carga Espacial: Caso Ideal Unipolar.	32
2.2 Teoria do Transporte Limitado por Carga Espacial: Caso Ideal Bipolar....	35
2.3 Modelo para uma estrutura bicamada – Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC).....	36
2.4 Solução de Parmenter e Ruppel.....	39
Capítulo 3 – Modelos Teóricos.....	45
3.1 Solução Adaptada de Parmenter e Ruppel para um dispositivo em estrutura Bicamada.....	45
3.2 Modelo para um dispositivo em estrutura “mista”.....	56
Capítulo 4 – Ajuste dos modelos teóricos em dados experimentais.....	62
4.1 Dados Experimentais: Dispositivos Monocamada e Bicamada.....	62
4.2 Ajuste teórico: Modelo de Heterojunção Bicamada.....	65
4.3 Ajuste teórico: Modelo de Heterojunção “mista”.....	69

Capítulo 5 - Conclusão.....	71
Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros.....	71
 Apêndice A.....	 73
Modelo de dispositivos multicamadas graduados para diodos orgânicos emissores de luz	 73
 Referências Bibliográficas.....	 76

Apresentação

A atração pela eletrônica orgânica decorre da capacidade de processamento inerente de materiais poliméricos que permite a produção em larga escala através de técnicas bem estabelecidas [1]. As propriedades mecânicas dos polímeros permitem que os componentes dos dispositivos eletrônicos orgânicos sejam depositados tanto em substratos rígidos [2] ou flexíveis, através de técnicas de deposição convencionais como a centrifugação (*spin coating*) [3], evaporação térmica [4] ou técnicas de larga escala, conhecidos como *roll-to-roll*, tais como impressão “inkjet” [5], impressão de gravura [6] e outros [7]. A compatibilidade dos eletrônicos orgânicos com estas técnicas de produção em larga escala oferece a possibilidade de dispositivos eletrônicos mais baratos e mecanicamente flexíveis.

A pesquisa em eletrônicos orgânicos tem focado grandemente no desenvolvimento de transistores orgânicos de efeito de campo (OFET) [8], de diodos orgânicos emissores de luz (OLED) [9] e nos fotovoltaicos orgânicos (OPV) [10]. A intensa pesquisa tem conduzido a mobilidades dos portadores de cargas nos dispositivos OFET que se aproximam dos dispositivos inorgânicos amorfos, enquanto que a luminescência dos OLED's tem permitido a comercialização em grande escala, com esses dispositivos formando pixels em telas (do inglês, elementos de imagem) de telefones celulares e televisão.

Já o interesse nos dispositivos fotovoltaicos vai muito além das oportunidades comerciais. Mudanças climáticas, reservas limitadas de combustíveis fósseis e a crescente demanda por energia em países desenvolvidos e em desenvolvimento impulsiona a pesquisa por fontes renováveis de energia e de baixo custo.

Um dos maiores desafios para a ciência moderna é a pesquisa por essas novas, limpas e estáveis fontes de energia, as quais possam fornecer às crescentes demandas de um planeta cada vez mais populoso, enquanto ao mesmo tempo, reduzir os danos causados ao meio ambiente e deter a mudança climática feita pelo homem. Encontrar maneiras de gerar eletricidade segura, renovável e não destrutiva são fundamentais, assim como a redução das emissões de dióxido de carbono. Uma pesquisa recente feita por climatologistas, Anderegg et. al., foi encontrada uma

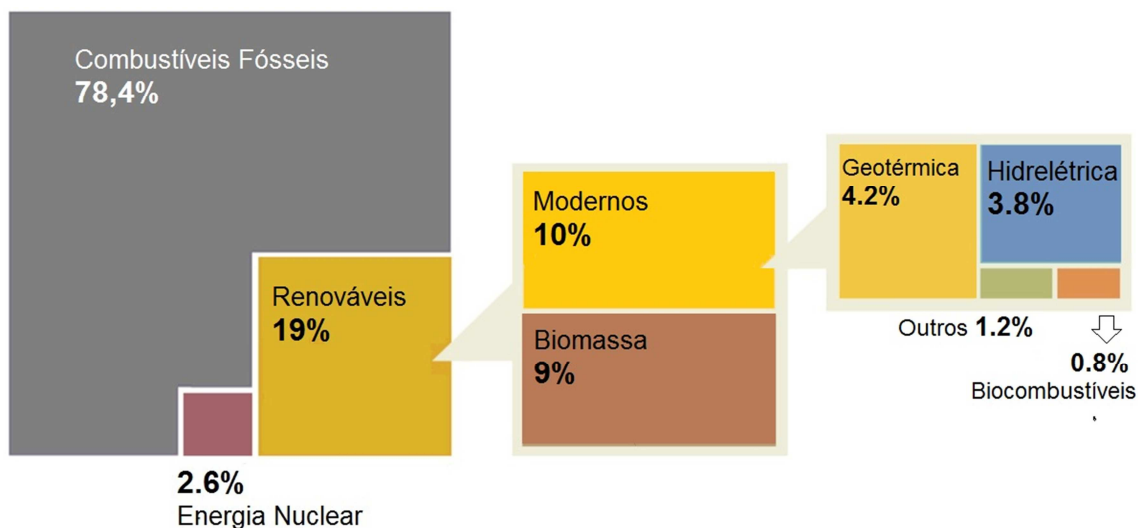


Figura 1.1 – Distribuição do consumo de energia global destacando-se a fração atribuída a cada fonte de energia renovável. (Adaptado da ref. [1]).

concordância de 97-98% na teoria da mudança climática causada por ações humanas [11]. As consequências do aumento da temperatura global são potencialmente desastrosas, elas vão desde a redução da produção agrícola e a resultante escassez de alimentos até o favorecimento de inundações e a destruição dos ecossistemas mais frágeis. Além disso, essas mudanças tendem a serem localizadas em regiões já propensas à seca e às inundações [12]. O atual caminho para atenuar o aquecimento global é reduzir a emissão de dióxido de carbono e outros gases causadores do efeito estufa, fortalecendo assim, o desafio de pesquisa em novas fontes de energia, indicando o potencial de geração de eletricidade renovável.

Como mostrado na **Figura 1.1**, 78,4% de todo o consumo global de energia consiste de fontes de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo, gás natural, etc. e apenas 19% de energias renováveis [13]. Mesmo uma grande parte (9%) dos renováveis é baseada em biomassa tradicional, como a queima de madeira para propósitos domésticos. As outras fontes renováveis (10%) são dominadas principalmente por biomassa, biocombustíveis e energia hidrelétrica. Entretanto, espera-se que a contribuição devido à energia solar aumente nos próximos anos, e a **Figura 1.2** mostra o cenário de diferentes fontes de energia e como serão seus crescimentos para atender o consumo de energia no futuro [14].

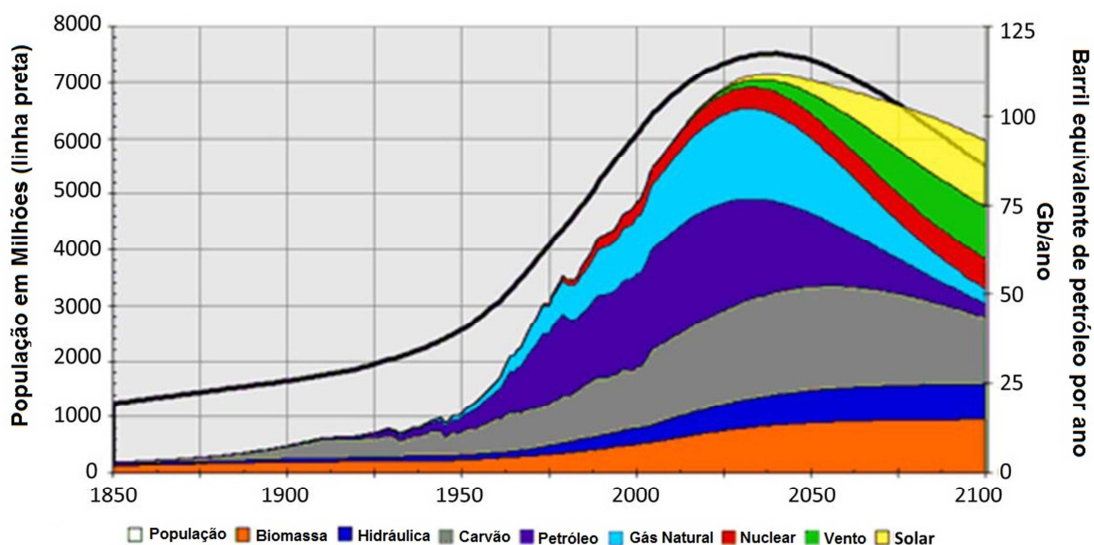


Figura 1.2 – Perspectiva da produção global de energia para diferentes fontes de energia. (Imagem adaptada da referência [14]).

Os dispositivos fotovoltaicos solares convencionais são capazes de gerar, de forma confiável, energia limpa e renovável. No entanto, devido aos custos proibitivos (financeiro e energia) associados à sua fabricação, eles são incapazes de competir com as tradicionais fontes de energia, como os combustíveis fósseis e até esta data, suprem apenas 0,85% da energia gerada [15]. Ao substituir os tradicionais materiais semicondutores, que requerem grande quantidade de energia para serem processados, pelos os materiais semicondutores orgânicos, é criado a possibilidade de redução de custos da energia solar. Além do custo da síntese da matéria prima, os benefícios dos fotovoltaicos orgânicos em relação aos materiais fotovoltaicos inorgânicos, tal como o silício, são as vantagens mecânicas e de processamento já mencionados.

Dispositivos fotovoltaicos construídos com apenas um material fotossensível não apresentam bons resultados de eficiência devido à baixa taxa de criação e dissociação das cargas. Como alternativa para superar esse problema, foram desenvolvidos dispositivos baseados no conceito de heterojunção, nos quais dois materiais com diferentes propriedades elétricas são combinados em estrutura bicamada ou em uma mistura. Essas estruturas são conhecidas como heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

Para este trabalho são propostos dois modelos teóricos para a determinação da mobilidade efetiva para dispositivos opto eletrônicos orgânicos em uma estrutura de heterojunção em bicamada.

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: descreveremos na próxima seção as características estruturais dos polímeros conjugados e sobre o princípio do transporte de carga nesses materiais. Em seguida, será discutido sobre o princípio de funcionamento e caracterização no escuro dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Por fim, será tratado o processo de recombinação em semicondutores orgânicos.

No capítulo 2, o princípio de injeção de portadores de cargas em dispositivos semicondutores é tratado juntamente com o modelo de Mott-Gurney, caso do efeito de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Na sequência, são discutidos dois modelos para a dupla injeção de portadores de cargas em semicondutores, o primeiro é para o caso de um dispositivo monocamada, e o segundo, é o mesmo modelo, porém estendido para o caso de um dispositivo multicamadas.

A partir do modelo detalhado no capítulo 2, no capítulo 3 é proposta uma extensão para dispositivos em uma heterojunção de bicamada e uma heterojunção mista. As mobilidades efetivas dos portadores de carga em cada um desses dispositivos são determinadas a partir das curvas de corrente-tensão ($J \times V$) medidas no escuro. São apresentados os resultados teóricos de simulações feitas para os dispositivos bicamada e mista.

No capítulo 4, são apresentados os resultados das comparações feitas usando os modelos do capítulo 3 em curvas experimentais.

No capítulo 5, apresentamos as conclusões dos trabalhos e são propostos ideias para trabalhos futuros.

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos básicos sobre os polímeros conjugados, enfatizando algumas de suas propriedades e sua aplicação nos dispositivos fotovoltaicos. É feita também uma breve descrição desses dispositivos, seu funcionamento e caracterização.

1.1 Polímeros Conjugados

A palavra polímero vem do grego “*poli*”, que quer dizer muitos, e “*mero*” que significa unidades de repetição. Assim, o polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por milhares de unidades repetidas denominadas meros [16]. Essas longas cadeias são formadas, basicamente, por átomos de carbono e hidrogênio, e por isso, em geral, os polímeros são classificados como materiais orgânicos.

Até a primeira metade do século XX se entendia que os polímeros não conduziam eletricidade. Entretanto, em 1977, Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que no ano de 2000 receberam o Prêmio Nobel em Química [17], descobriram que o polímero poliacetileno poderia apresentar níveis quase metálicos de condutividade quando dopado com iodo. Esta pesquisa foi seguida pela descoberta, por Richard Friend e colaboradores em 1990, da eletroluminescência (emissão de luz em resposta a uma corrente elétrica que atravessa um material) do poly(p-fenileno vinileno) [18]. Estes dois materiais mencionados são exemplos de polímeros conjugados que são caracterizados por uma alternância de ligações covalentes simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da sua cadeia principal. Esta alternância de ligações permite que uma excitação eletrônica se torne deslocalizada sobre um grande número de segmentos de cadeia, agregando a esses sistemas propriedades condutoras e semicondutoras. A **Figura 1.1** apresenta alguns exemplos de polímeros conjugados.

Sendo a cadeia principal de um polímero conjugado formado por átomos de carbono é importante ressaltar as propriedades desses átomos. A estrutura

eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, o que permite aos átomos de carbono formarem quatro ligações químicas através de orbitais de valência hibridizados sp , sp^2 e sp^3 ao longo do orbital atômico p_z . Nos polímeros conjugados o processo de hibridização é o sp^2 , como mostrado na **Figura 1.2**. Neste caso, o orbital $2s$ do carbono sofre uma hibridização com dois orbitais $2p$, formando assim três orbitais sp^2 orientados em uma geometria trigonal planar e separados por 120° um do outro, enquanto que o orbital $2p_z$ permanece não hibridizado e perpendicular com respeito ao plano definido dos orbitais sp^2 [20].

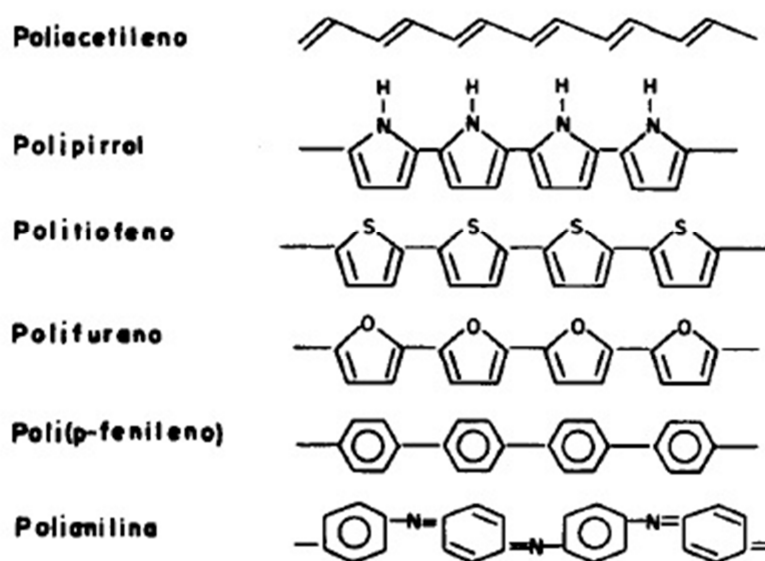


Figura 1.1 – Estrutura de alguns polímeros conjugados [19].

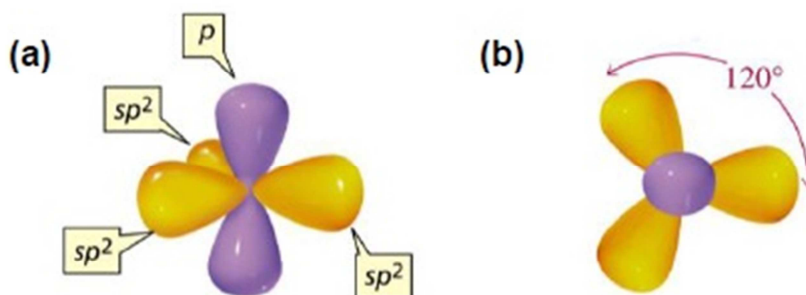


Figura 1.2 – Representação esquemática dos orbitais em uma hibridização sp^2 do átomo de carbono. (a) vista de lado e (b) vista de cima [21].

Na **Figura 1.3** é mostrada uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente formando uma ligação σ , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem lateralmente formando ligações π . A superposição das funções de onda dos orbitais atômicos que participam de uma ligação produz um novo conjunto de orbitais moleculares. Se esta superposição for construtiva, produz-se um orbital ligante, já no caso de uma superposição destrutiva das funções de onda do orbital molecular produzido é antiligante (*) [20]. No estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio. O diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma dupla ligação entre dois átomos de carbono estão esquematizado na **Figura 1.4**.

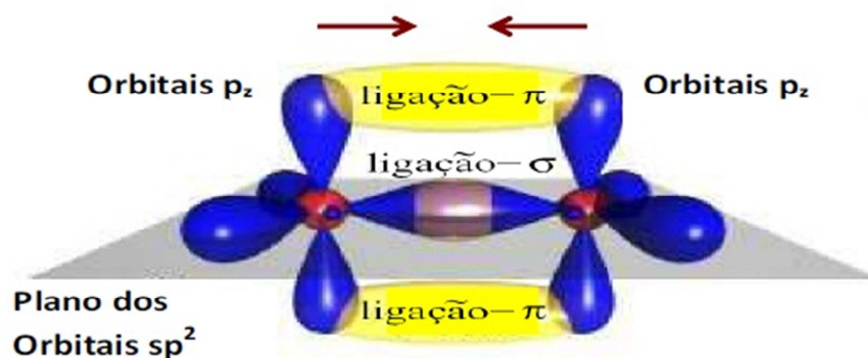


Figura 1.3 – Esquema de uma dupla ligação entre dois átomos de carbono formados por uma ligação σ e uma ligação π . Adaptado de [22].

Na **Figura 1.4**, observa-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e σ^* antiligante é maior que a diferença de energia entre os orbitais π e π^* , por isso, as ligações π são mais fracas que as ligações σ . Isso faz das ligações π as responsáveis pelas propriedades semicondutoras dos polímeros.

O exemplo mais simples de um sistema conjugado é dado pela molécula de benzeno (**Figura 1.5 (a)**), composta por três ligações simples e três duplas. A interação entre muitos átomos de carbono causa o desdobramento dos orbitais π em múltiplos orbitais ligantes e antiligantes, distribuição dos estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês, “Highest Occupied Molecular Orbital”) está relacionado ao estado π ligante, e o orbital mais baixo desocupado (LUMO, do inglês, “Lowest Unoccupied

Molecular Orbital”) está relacionado ao estado π antiligante (**Figura 1.5 (b)**). Em comparação com os semicondutores inorgânicos, o HOMO e o LUMO correspondem a banda de valência e a banda de condução, respectivamente.

A separação entre essas duas bandas por uma energia de banda proibida (E_g) da ordem de 1 a 3 eV [20], é parcialmente devido a instabilidade de Peierls [23], e que resulta da alternância entre as ligações simples e duplas dos átomos de carbono e, conseqüentemente, da alternância das distâncias interatômicas. Esta energia de banda proibida é fundamental para o caráter semicondutor dos polímeros conjugados, permitindo a absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível.

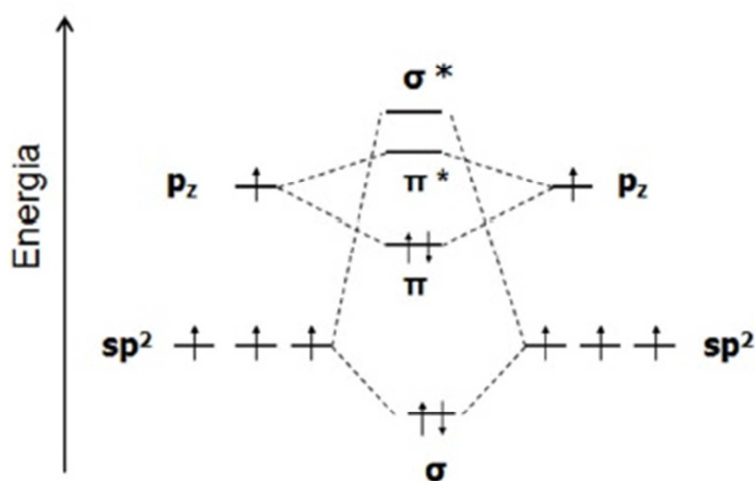


Figura 1.4 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono [20]

O comprimento da conjugação do polímero descreve o número de unidades de meros nos quais os elétrons π deslocalizados podem se mover e contribuir para o transporte de carga. Este efeito é devido aos defeitos estruturais na cadeia polimérica, que podem interromper a conjugação. Os comprimentos de conjugação são distribuídos ao longo da própria cadeia e para cadeias diferentes, então os níveis do HOMO e do LUMO de um conjunto de cadeias são também energeticamente distribuídos. Esta distribuição de energia dos estados localizados HOMO e LUMO são chamadas de desordem energética.

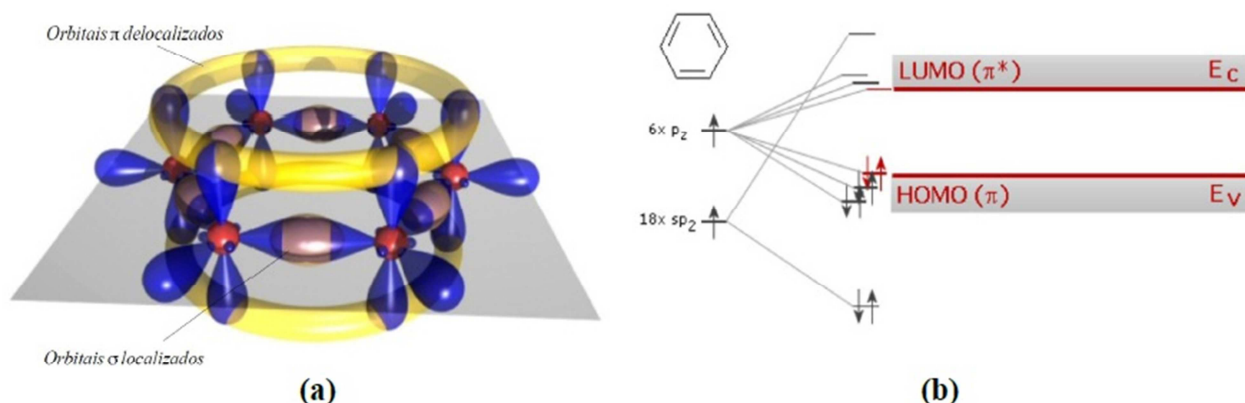


Figura 1.5 – (a) Orbitais e ligações químicas da molécula de Benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula de Benzeno. Figura retirada da Ref. [24].

1.2 Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos

Para se entender o comportamento dos dispositivos eletrônicos, a compreensão de como as cargas elétricas viajam (pela ação de um campo elétrico) através do material se faz necessária, também como essas cargas são afetadas por parâmetros externos tal como a tensão aplicada. Em geral, a corrente elétrica pode ser transportada tanto por elétrons quanto por íons. Entretanto, em materiais no estado sólido as correntes elétricas dominam sobre as correntes iônicas, devido à alta mobilidade dos elétrons comparada à dos íons no volume do dispositivo. Nesta seção, uma breve visão geral dos processos de transporte de cargas em materiais orgânicos é apresentada.

Nos semicondutores inorgânicos cristalinos os átomos estão perfeitamente alinhados em uma estrutura cristalina periódica, permitindo uma boa sobreposição dos orbitais entre átomos vizinhos e uma deslocalização associada dos estados eletrônicos através do material [25, 26]. Em tais materiais as cargas são transportadas através de bandas e sua mobilidade é muito alta. Qualquer imperfeição na rede (impurezas, deslocação, etc.) resulta em uma perturbação dos estados deslocalizados e, como consequência, a mobilidade decresce. No caso extremo de muitas imperfeições (como no caso de semicondutores amorfos) os estados eletrônicos se tornam localizados em um pequeno volume. O transporte de carga é então através de um processo de “saltos” conhecido como *hopping* entre tais estados (**Figura 1.6**).

Quando uma carga se concentra em um segmento conjugado particular, esta interação com os modos vibracionais (quantificados como fônons) do sistema faz com que a cadeia relaxe ao redor da carga, e as cadeias ao redor também ficam deformadas. As propriedades microscópicas eletrônicas, ópticas e transporte, são muito sensíveis a qualquer pequeno deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio, e portanto, a presença do elétron muda as propriedades da cadeia em que ele se encontra, este efeito é referido como acoplamento elétron – fônons. Nos semicondutores orgânicos, este acoplamento é muito forte e conduz a uma formação de quasi partículas, conhecidas como pólarons. Consequentemente, ao invés de se referir a um *hopping* de elétrons ou buracos, uma nomenclatura mais precisa é se referir a um *hopping* de polaron – o movimento da carga e dos fônons associado que deforma as moléculas.

Muitos dos modelos de *hopping* para semicondutores orgânicos são baseados no formalismo de Miller-Abrahams que foi originalmente usado para descrever o processo de *hopping* em semicondutores inorgânicos com armadilhas profundas [27]. Nesse formalismo, a taxa de *hopping* entre dois sítios localizados é [27, 28]:

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right), & \varepsilon_j > \varepsilon_i \\ 1, & \varepsilon_j < \varepsilon_i \end{cases}, \quad (1.1)$$

onde v_0 é a frequência de tentativa de salto, ε_i e ε_j são as energias dos sites i e j , a distância entre esses sítios é R_{ij} , γ é o inverso do raio de localização. O primeiro termo exponencial na equação (1.1) descreve a probabilidade de tunelamento de um sítio localizado i para outro sítio localizado j separados por uma distância R_{ij} . O segundo termo exponencial retrata a taxa de *hopping* dependente da temperatura. Quando $\varepsilon_i > \varepsilon_j$ o processo é determinado como “termicamente ativado”. E quando $\varepsilon_j < \varepsilon_i$, ocorre apenas o tunelamento para níveis de menor energia. A **Figura 1.6** apresenta um diagrama esquemático de *hopping* para um elétron em um sólido desordenado. Os elétrons podem tunelar de estados ocupados para estados desocupados de mais alta energia, devido a absorção de fônons.

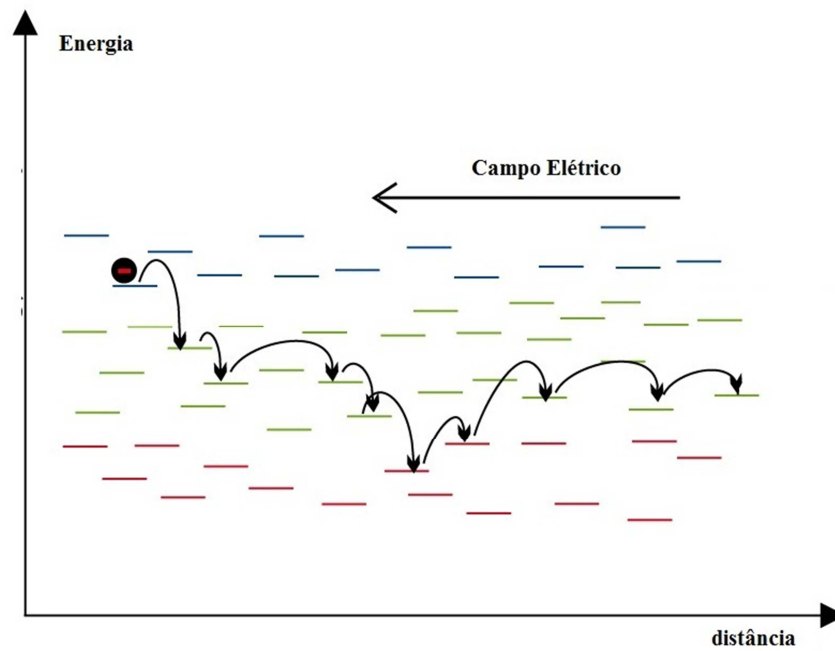


Figura 1.6 – Esquema do transporte de carga entre estados desordenados energéticos [29].

O parâmetro distinto que descreve as propriedades de transporte de um material é a mobilidade dos portadores de carga. Independentemente dos mecanismos microscópicos do transporte de carga, em um semicondutor a presença de um campo elétrico E causará a deriva das cargas, com uma direção de movimento, e então uma velocidade de deriva ϑ . A mobilidade μ de cargas pode ser definida simplesmente como a razão entre a velocidade e o campo elétrico,

$$\mu = \frac{\vartheta}{E}, \quad (1.2)$$

dado em unidade de $\text{m}^2(\text{Vs})^{-1}$ [30].

1.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos são dispositivos que geram corrente elétrica quando submetidos à iluminação. Eles podem ser classificados, dependendo de sua aplicação, em dispositivos para detecção de luz, fotodiodos, ou dispositivos para geração de energia elétrica, conhecidos como células solares.

Os dispositivos fotovoltaicos consistem de um substrato transparente (vidro) coberto com um material transparente condutor formando um eletrodo. Geralmente, filmes de óxido de estanho TO (Tin Oxide) e variações com dopagens de flúor FTO (Tin Oxide doped with Fluorine) ou índio ITO (Indium Tin Oxide) são utilizados como eletrodo transparente [31]. O ITO é o mais usado porque permite que a luz seja passe e alcance a camada ativa. Ao mesmo tempo ele é coletor de buracos. Comumente, o eletrodo de ITO é revestido com o poly(ethylene-dioxythiophene) (PEDOT:PSS). O PEDOT:PSS é um material condutor que melhora a extração de buracos na superfície do eletrodo do ITO e reduz a quantidade de curto circuitos na superfície do eletrodo [32, 33, 34]. Além do PEDOT:PSS, o óxido de Molibdênio (MoO_x) tem atraído grande atenção ao longo dos últimos anos, por favorecer uma baixa barreira de potencial para injeção de buracos [35, 36].

Sobre o substrato de ITO/PEDOT:PSS é depositado o material orgânico que tem o papel de camada ativa do dispositivo. As primeiras células fotovoltaicas orgânicas consistiam de apenas uma única camada (monocamada). Estes primeiros dispositivos usavam o polímero *poliparafenileno-vinileno* (PPV) como camada ativa. Eles exibiram um valor alto de tensão de circuito aberto de 1,0 V (o conceito de circuito aberto ficará claro quando tratarmos da caracterização dos dispositivos fotovoltaicos na **seção 1.3.2**) [37, 38], entretanto, uma eficiência de conversão obtida sobre iluminação de aproximadamente 0,1% [39].

Por último, o segundo eletrodo, composto, por exemplo, por alumínio ou cálcio, é evaporado como camada coletora de elétrons (cátodo) [40]. O material usado no ânodo deve possuir um valor alto de função trabalho e o material usado no cátodo, um baixo valor. Esta diferença entre as funções trabalho dos dois eletrodos causa uma diferença de potencial no dispositivo que é usada para a dissociação dos éxcitons. Esta diferença no potencial dos dois eletrodos é definida como potencial de “*built-in*” (termo original do inglês).

Como já mencionado, um dispositivo fotovoltaico monocamada não apresenta boa eficiência. Como solução para contornar este problema, em 1986, Tang introduziu o conceito de heterojunção doador-aceitador, formando um dispositivo heterojunção de bicamada [41]. Nesta geometria, dois materiais orgânicos com diferentes eletroafinidades e diferentes potenciais de ionização são colocados juntos entre os dois eletrodos [42]. O primeiro material, geralmente um polímero, atua como doador de elétrons, e o outro material, um fulereno ou polímero, atua como aceitador de elétrons. O benefício desta heterojunção vem da compensação da banda de energia entre o aceitador e o doador. Quando o éxciton se difunde até a interface, ele rapidamente se dissocia, injetando o elétron na camada aceitadora, e deixando o buraco no material doador [43]. A **Figura 1.7** apresenta um dispositivo em uma heterojunção de bicamada.

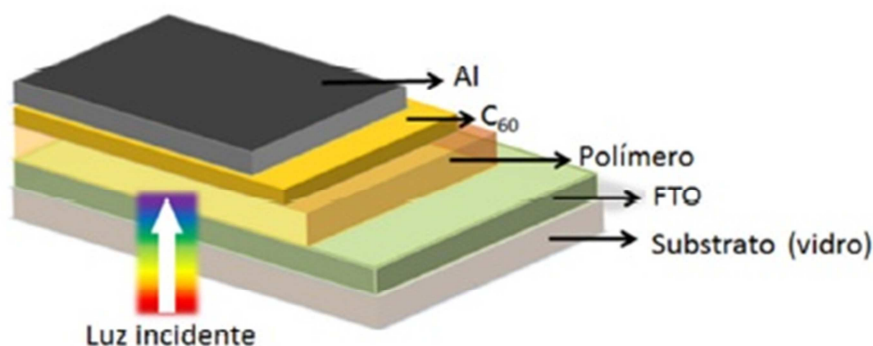


Figura 1.7 - Estrutura sanduiche de um dispositivo bicamada do tipo polímero/C₆₀ [44]. A molécula C₆₀ é um exemplo de material usado como aceitador de elétrons.

Os fulerenos e seus derivados são os materiais mais empregados como aceitadores de elétrons na fabricação da maioria dos fotovoltaicos orgânicos. No primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico, consistindo de uma heterojunção bicamada, o C₆₀ (**Figura 1.8 (a)**) foi usado como aceitador de elétron [45]. Quando um derivado mais solúvel desse material foi sintetizado, phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl, éster (PCBM) (**Figura 1.8 (b)**), tornou-se possível a construção de heterojunções de volume através das técnicas de processamento de soluções [45, 46].

Um maior espectro de absorção na região do visível [47] e também um aumento na foto corrente foi encontrado quando o PCBM foi substituído pelo

fulereno phenyl - C₇₁ - butyric – acid – methyl ester (PC₇₁BM) (**Figura 1.8 (c)**) [48]. As variações dos derivados de fulerenos influenciam na morfologia, na mobilidade de elétrons e na diminuição da posição do LUMO dando uma alta afinidade eletrônica [48]. Apesar dos avanços na descoberta de novos materiais, PCBM é ainda o mais usado como material aceitador de elétrons [49, 50].

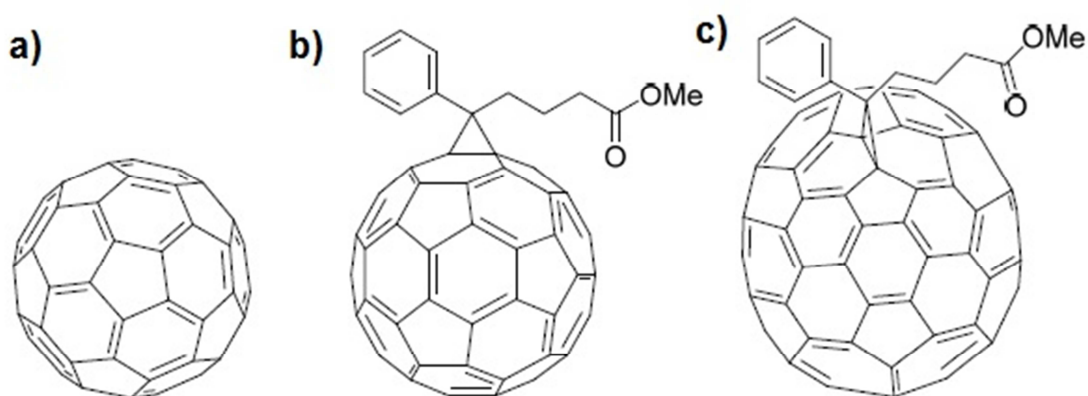


Figura 1.8 - Moléculas aceitadoras de elétrons. a) C₆₀, b) PCBM, c) PC₇₁BM.

Dispositivos bicamada possuem grandes vantagens sobre os dispositivos monocamada, entretanto, uma desvantagem das heterojunções de bicamada é que o curto comprimento de difusão do éxciton nos materiais orgânicos limita a espessura desses dispositivos. Se as camadas aceitadora e doadora forem muito grossas, o éxciton gerado a uma longa distância pode recombinar antes de chegar à interface. Portanto, a espessura das camadas fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, o que conduz a uma baixa absorção de luz.

Uma maneira de superar a ineficiência das bicamadas é com a fabricação das heterojunções de volume. A camada ativa é formada pela mistura do material aceitador e doador em uma solução. O filme resultante é uma rede interpenetrada e uma pequena separação de fase entre os dois materiais, na ordem do comprimento de difusão do éxciton, aumentando assim, a eficiência do dispositivo.

1.3.1 Princípio de Funcionamento

O valor do “gap” de um polímero conjugado faz deles materiais ideais para a absorção de luz na região de luz visível do espectro solar. Entretanto, para aplicações fotovoltaicas, a simples absorção de luz é insuficiente; esta luz absorvida precisa gerar cargas livres na camada polimérica para que essas cargas possam ser usadas em um circuito externo. O processo para a geração de carga nos fotovoltaicos orgânicos (sigla em inglês, “OPV’s”) é diferente dos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, e precisa ser compreendido a fim de se explicar a operação e o desempenho dos dispositivos orgânicos. A operação de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico segue a seguinte sequência:

a) Geração do éxciton

Quando um fóton é absorvido, um elétron é excitado do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). O buraco que permanece no HOMO age como se fosse uma partícula carregada positivamente, ligado por uma atração de Coulomb com o elétron excitado. Este par elétron-buraco ligado é conhecido como éxciton [51]. Apenas fótons com uma energia mais alta que a energia de banda proibida do polímero podem ser absorvidos [52]. Embora os materiais orgânicos doadores mostrem altos coeficientes de absorção, com um valor máximo próximo de 10^5 cm^{-1} [53, 54], há muitas perdas na absorção causadas pela reflexão, transmissão ou energia insuficiente do fóton incidente, o que limita o desempenho do dispositivo.

b) Difusão e dissociação do éxciton

Depois da geração, ocorre o processo de difusão dos éxcitons através da camada ativa até uma interface para que aja então a separação em cargas livres. Porém, o tempo de vida de um éxciton está na escala de nanossegundos, com fotoluminescência decorrente do decaimento [55]. Como resultado, comprimentos de difusão do éxciton na camada ativa, que são definidos para a migração do éxciton antes da recombinação, são muito curtos, aproximadamente algumas dezenas de nanômetros [56]. Por exemplo, comprimentos de difusão determinados experimentalmente estão na faixa de 3 a 30 nm para pequenas moléculas doadoras

[57], 20 nm para polímeros conjugados como o Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) [58], e 40 nm para a molécula de C₆₀ [57].

Para se obter cargas livres, o éxciton precisa ser dissociado. Nos semicondutores inorgânicos, o éxciton se separa em cargas livres espontaneamente devido a baixa energia de ligação do éxciton e que é resultado da alta constante dielétrica, “ ϵ ”, desses materiais e do fraco acoplamento elétron-fóton. A alta constante dielétrica blinda uma carga da outra, diminuindo assim a interação de Coulomb entre elas. As cargas podem ser facilmente separadas por vibração no material devido, por exemplo, aos fônons. Já os éxcitons em um semicondutor orgânico estão fortemente ligados devido à baixa constante dielétrica e, portanto, requerem mais energia para serem separados [59, 60]. Além disso, devido a deformidade relativa das cadeias poliméricas comparada às estruturas rígidas dos cristais inorgânicos, o éxciton é capaz de distorcer fisicamente a cadeia polimérica. Assim, para que aja a separação do éxciton, é necessário não apenas energia para quebrar a atração de Coulomb, mas também para reverter a deformação estrutural do polímero [51].

No caso de um dispositivo monocamada, a dissociação do éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontradas próximas às interfaces polímero/metalo, ou em outros centros de dissociação formados por impurezas com uma eletroafinidade maior que a do polímero. Essas impurezas atuam como armadilhas para os elétrons [61]. Entretanto, a eficiência desses dispositivos é muito baixa, e melhorias no desempenho de dispositivos fotovoltaicos podem ser alcançadas fazendo-se uso das estruturas baseadas na combinação de materiais doadores e aceptadores de elétrons. Essas estruturas são as de heterojunções, podendo ser em bicamada ou de volume. Nas heterojunções, os éxcitons encontram na interface doador/aceitador um alinhamento de níveis de energia favorável para sua dissociação em comparação com os dispositivos monocamada, com mostra a **Figura 1.9**.

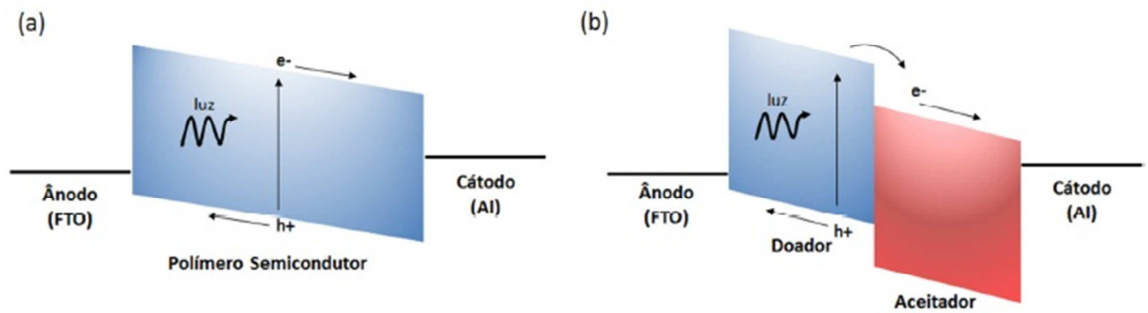


Figura 1.9 – Diagrama dos níveis de energia para um dispositivo (a) monocamada e (b) um dispositivo baseado em uma interface doador/aceitador.

c) Transporte de carga

Seguindo a separação dos éxcitons em portadores de cargas livres, os elétrons e buracos gerados devem ser transportados ao longo do correspondente material orgânico até os seus respectivos eletrodos. Como já discutido anteriormente, diferentemente dos semicondutores cristalinos com transporte por banda, o transporte de carga nos semicondutores orgânicos amorfos e desordenados acontece por “*hopping*” de um estado localizado a outro, o que tipicamente causa perdas por recombinação não-geminada [55]. Além disso, durante o transporte de elétrons e buracos na camada ativa, a recombinação dos portadores de cargas também pode ocorrer. Isto pode ser atribuído às armadilhas na superfície do material, contatos impróprios entre a camada ativa e os eletrodos coletores, extração dos portadores de carga nos eletrodos errados [55] e recombinação auxiliada por defeitos. Uma análise correspondente ao processo de recombinação será feita posteriormente.

A eficiência no transporte de carga é normalmente quantificada pela mobilidade μ do material. A relação entre μ , o campo elétrico E e o comprimento de transporte de portadores de carga $L_{e,h}$ é definido como $L_{e,h} = \mu_{e,h} \tau_{e,h} E$, onde $\tau_{e,h}$ é o tempo de vida do portador e E é o campo elétrico interno. A mobilidade $\mu_{e,h}$ pode ser medido em um estado estacionário através do efeito de Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC, sigla do inglês para “Space - Charge Limited Current”) e métodos de transistores de efeito de campo.

d) Extração de Carga

Depois do transporte de portadores de carga até a interface camada ativa/eletrodo, eles podem finalmente ser extraídos do dispositivo para se obter uma fotocorrente. Como exemplo, Blom et al. demonstraram que a ocorrência dos efeitos de carga espacial se tornam significantes quando a diferença entre a mobilidade de elétrons e buracos é maior que 2-3 ordens de magnitude [62]. Neste caso, uma fotocorrente limitada por carga espacial pode ser observada em dispositivos que conduzem mal os portadores de carga [62]. Portanto, para atingir um eficiente transporte de portadores de carga na camada ativa, equilibrados valores de mobilidade de elétrons e buracos devem ser alcançados.

1.3.2 Caracterização

Os parâmetros característicos que definem o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos podem ser extraídos das curvas de corrente – tensão (J - V). A **Figura 1.10** mostra uma curva típica de J - V na ausência de luz e sob iluminação. Os valores da tensão de circuito aberto V_{oc} (oc do inglês, “*open circuit*”) e a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} (SC do inglês, “*short circuit*”), podem ser extraídos da curva iluminada. No escuro, a resposta elétrica da curva se assemelha à característica de um diodo com comportamento retificador.

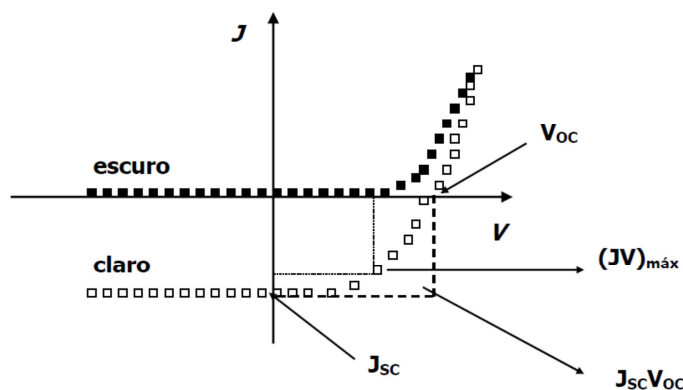


Figura 1.10 – Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico com principais parâmetros: J_{sc} , densidade de corrente de curto circuito; V_{oc} , tensão de circuito aberto; e $(JV)_{máx}$ que quantifica a potência máxima do dispositivo. Adaptado da ref. [63]

A **Figura 1.11 (a)** apresenta o esquema de um dispositivo com camada ativa e dois eletrodos com respectivos valores de função trabalho para o ânodo Φ_A e para o cátodo Φ_C . Quando os eletrodos são colocados em contato com a camada ativa ocorre um balanceamento de cargas. Após o equilíbrio ser atingido, e o potencial químico ser igualado, cria-se no interior do dispositivo um campo elétrico. Nesta situação não há corrente atravessando o dispositivo, e a tensão aplicada é nula (**Figura 1.11 (b)**).

Quando o dispositivo for iluminado, ocorrerá a dissociação dos éxcitons e os portadores de carga serão transportados até os eletrodos por força do campo elétrico intrínseco (do inglês, “*built-in potential*”). Isto fará com que o potencial químico do cátodo aumente e o do ânodo diminua, atingindo a condição próxima ao de banda plana (**Figura 1.11 (c)**), criando uma diferença de potencial que é a tensão de circuito aberto V_{oc} , onde esta tensão é da ordem do potencial de *built-in* definido como a diferença entre as função trabalho dos eletrodos.

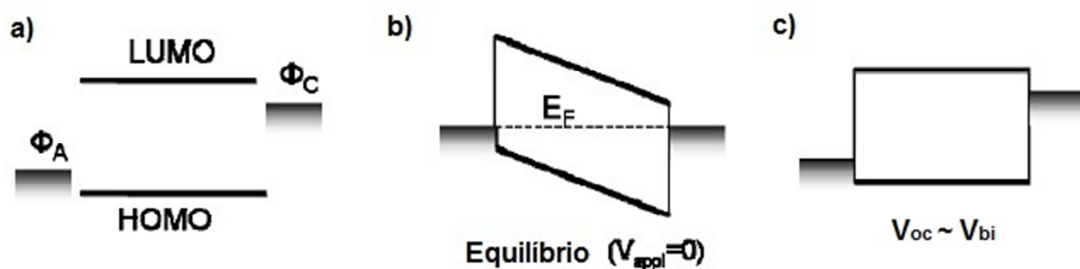


Figura 1.11 – Diagrama para uma estrutura simples monocamada. (a) se contato dos eletrodos com a camada ativa, com representação do HOMO e LUMO do material e o nível da energia de Fermi E_F , (b) condição de equilíbrio, e (c) sob iluminação quando a tensão de circuito aberto é aproximada da tensão de built-in.

1.4 Recombinação

Tanto nos OLEDs quanto nas células solares orgânicas, a recombinação dos portadores de carga é um efeito importante. Em um OLED, a emissão de fótons é um resultado direto da recombinação de cargas. No caso ideal, todos os elétrons e buracos injetados se recombinam. Entretanto, nas células solares, a recombinação de portadores de carga é um processo de perda, por se tratar de uma dissipação interna de energia. Para produzir uma fotocorrente, elétrons e buracos foto-gerados

precisam ser extraídos nos eletrodos. Durante o transporte deles através da camada orgânica até os eletrodos, elétrons e buracos podem se encontrar e recombinar. Como resultado, eles não contribuem mais para a fotocorrente.

Nos semicondutores orgânicos o processo de recombinação dos portadores livres de carga é bimolecular, cujo processo de perda nas células solares orgânicas é do tipo Langevin [64]. Isto implica que este processo é controlado por difusão, governado por quão rápido os portadores de sinais opostos podem alcançar um ao outro. A taxa de recombinação é dada por [64]:

$$R = k_r(np - n_i p_i) , \quad (1.3)$$

onde n (p) é a densidade de elétrons (buracos) livres, n_i (p_i) é a densidade intrínseca do elétron (buraco) e k_r é o coeficiente de recombinação de Langevin [64]. A constante de recombinação para um material não dopado é dado pela soma das mobilidades de elétron e buraco [64]:

$$k_r = \frac{q}{\varepsilon}(\mu_n + \mu_p) , \quad (1.4)$$

sendo q o valor da carga elementar, ε a constante dielétrica, e $\mu_{n(p)}$ a mobilidade do elétron (buraco).

No caso de uma heterojunção de volume, Braun [65] propôs que uma média espacial da mobilidade de elétron e buraco deveria ser usada a fim de compensar eventuais diferenças no valor das mobilidades dos portadores nos diferentes componentes da heterojunção. Em seguida, mostrou-se que o portador de carga de menor velocidade governa o processo de recombinação, uma vez que o portador mais rápido não pode atravessar a interface devido a barreira de energia que existe entre o material doador e aceitador, ele deve esperar pelo portador mais lento para então recombinar [66].

O coeficiente de recombinação k_r foi medido experimentalmente em uma heterojunção de poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) com

PCBM (polímero/fulereno). Mozer *et al.* [67] encontraram o valor de $6 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para a constante de recombinação nesse sistema.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão tratados dos casos de injeção unipolar e bipolar de portadores de carga em semicondutores. Em seguida, a solução analítica para o caso de injeção bipolar para um dispositivo monocamada desenvolvida por Parmenter e Ruppel é desenvolvida. Por último, dois modelos descritos na literatura baseado na teoria de SCLC e na teoria de Parmenter e Ruppel são apresentados.

2.1 Teoria do Transporte Limitado por Carga Espacial: Caso Ideal Unipolar.

Os semicondutores orgânicos possuem uma densidade relativamente baixa de portadores livres quando comparados aos semicondutores que possuem uma energia de banda proibida (“bandgap”) mais estreita, e que permite uma alta densidade de portadores nas bandas em temperatura ambiente. Em um semicondutor orgânico não dopado, todas as cargas devem ser injetados no dispositivo pelos eletrodos. Toda esta carga não é compensada por portadores de carga de sinal oposto e portanto, dá origem a um excesso de carga líquida, conhecida como carga espacial [68- 72].

Em 1948, Mott e Gurney [73] propuseram pela primeira vez um tratamento teórico para a injeção de portadores de cargas em isolantes. Mais tarde, em 1959, Rose e Lampert [74] desenvolveram uma descrição mais simplificada para injeção de cargas em isolantes, denominada teoria da corrente limitada por carga espacial (do inglês, “*Theory of Space Charge Limited Current*” (SCLC)), e que foi introduzida ao campo de cristais orgânicos em 1962 por Helfrich e Mark [75].

Considere a situação em que um semicondutor intrínseco esteja montado em um arranjo sanduíche entre dois eletrodos ôhmicos. Um contato é considerado ôhmico quando ele funciona como um reservatório infinito de portadores de carga [70, 76] a serem injetados no semicondutor sempre que necessário, mediante a aplicação de um campo elétrico externo [77]. Ainda, se considera que os eletrodos são feitos do mesmo material, e portanto, um único tipo de portador de carga é

injetado. O semiconductor é considerado perfeito por não apresentar armadilhas de portadores de carga [70].

Para a descrição do transporte dos portadores de carga em um material semiconductor, partiremos das seguintes equações: equação de Poisson Eq. (2.1), equação de corrente de deriva Eq. (2.2), e equação da continuidade Eq. (2.3):

$$\frac{\varepsilon}{e} \frac{dE}{dx} = (n - n_0) , \quad (2.1)$$

$$J = en\mu_n E + ep\mu_p E , \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{dJ}{dx} = 0 , \quad (2.3)$$

onde ε é a constante dielétrica do material, e é a carga elétrica do portador, E é o campo elétrico, n é a densidade de portadores livres injetados, n_0 é a densidade de portadores livres no estado de equilíbrio, μ é a mobilidade de carga, ρ a densidade de portadores de cargas dada por $e(n(x) + n_0)$ e J a densidade de corrente.

Para o transporte de apenas um portador de carga, para fins didáticos será considerado o transporte de elétrons, então $ep\mu_p E = 0$ na equação (2.2).

Ao se aplicar um potencial elétrico entre os eletrodos do dispositivo, os elétrons irão fluir do cátodo em direção ao ânodo. No primeiro caso a ser analisado, a tensão aplicada é suficientemente baixa, a soma das cargas negativas presentes no cátodo mais a carga produzida pelos elétrons injetados é anulada pela carga positiva no ânodo. E portanto, o sistema permanece neutro e o campo elétrico na amostra é constante. Por considerar-se o campo elétrico alto suficiente nas proximidades do eletrodo, o termo de difusão na equação (2.2) foi desprezado. Então tem-se:

$$n(x) = \frac{J}{e\mu E(x)} . \quad (2.4)$$

Substituindo a equação (2.4) na equação (2.1):

$$\varepsilon \frac{dE(x)}{dx} = \frac{J}{\mu E(x)} - en_0 \quad (2.5)$$

i) Para baixas tensões, considera-se:

$$\varepsilon \frac{dE_x}{dx} \ll en_0$$

Sob estas condições tem-se da equação (2.5):

$$J = en_0 \mu E \quad (2.6)$$

A característica da curva $J - V$ do dispositivo obedece a lei de Ohm, onde J é constante, pois consideramos a solução para o caso estacionário onde $dJ/dx = 0$, ao longo da amostra.

Porém, se a tensão aplicada entre os eletrodos for muito alta, de tal maneira que a densidade de elétrons injetada também seja alta, a carga negativa presente no sistema não pode mais ser anulada pela carga positiva induzida no cátodo. Nesta situação, há no sistema uma carga elétrica líquida e então o campo elétrico passa a ser dependente da posição no interior do dispositivo. Como a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor, a densidade de portadores também é alta nessa região, diminuindo o campo elétrico no local. Lembrando que a velocidade dos portadores é proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do cátodo. Diz-se que existe uma carga espacial próxima ao cátodo cujo campo elétrico limita o transporte de elétrons no local, e com isso a sua condutividade. Esta é chamada corrente limitada por carga espacial (SCLC).

ii) Para este caso em altas tensões:

$$\varepsilon \frac{dE_x}{dx} \gg en_0.$$

Assim a equação (2.5) fica:

$$J = \varepsilon \mu E_x \frac{dE_x}{dx}. \quad (2.7)$$

Supondo a condição de contorno de $E(0) = 0$, e realizando a integração da equação (2.7) com limites de 0 até $E(x)$ para o campo elétrico, obtém-se:

$$E(x) = \left(\frac{2Jx}{\varepsilon \mu} \right)^{1/2}. \quad (2.8)$$

assumindo:

$$E(x) = -\frac{dV}{dx}. \quad (2.9)$$

Substituindo a equação (2.9) na equação (2.8) e integrando nos limites de 0 até V para o potencial e de 0 até L sobre o eixo x , tem-se:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3}. \quad (2.10)$$

A equação (2.10) caracteriza a SCLC descrevendo a dependência quadrática da corrente com a tensão, citada como lei quadrática livre de armadilhas ou lei quadrática de Mott-Gurney [76].

2.2 Teoria do Transporte Limitado por Carga Espacial: Caso Ideal Bipolar.

Considere-se agora que o mesmo dispositivo eletrodo/semicondutor/eletrodo seja constituído de metais diferentes, de maneira que a aplicação de um potencial entre eles permita a injeção de elétrons pelo cátodo e de buracos pelo ânodo. Neste caso, além do efeito de carga espacial, deve-se considerar a recombinação dos portadores de carga. Tal processo é de extrema importância para a condução elétrica no dispositivo. A recombinação faz com que a densidade de buracos disponíveis para a condução diminua com o aumento da distância do ânodo. Como consequência, a corrente total que atravessa o dispositivo permanece constante.

No dispositivo, duas situações diferentes estão presentes e que competem uma com a outra: o transporte de elétrons e buracos ao longo do semicondutor favorece uma neutralização da carga espacial de buracos próxima ao ânodo, e de elétrons próximo ao cátodo. Entretanto, o processo de recombinação dos portadores de carga favorece o efeito de carga espacial. Portanto, o aumento da taxa de recombinação implica em um maior efeito de carga espacial ao limitar o transporte elétrico no dispositivo.

Pode-se definir uma mobilidade efetiva dos portadores de carga a partir da competição entre esses dois fenômenos. A mobilidade efetiva depende das mobilidades individuais de elétrons e buracos, que determinam quanto esses dois portadores de carga podem avançar no semicondutor e neutralizar a carga um do outro antes de sofrerem recombinação. Também depende da mobilidade de recombinação, que prevê o tempo de vida médio das cargas.

A equação (2.10) pode ser reescrita em função da mobilidade efetiva em um dispositivo onde dois portadores de carga estão presentes:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3}. \quad (2.11)$$

A equação (2.11) caracteriza a lei de Mott-Gurney para o caso de dois portadores de carga.

Nas próximas seções serão discutidos três modelos previstos na literatura para o transporte de carga de dois portadores em dispositivos semicondutores.

2.3 Modelo para uma estrutura bicamada – Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)

Com o propósito de medir e modelar as curvas características de corrente-tensão no escuro em dispositivos bicamada polímero/ C_{60} , Koehler [38] e colaboradores desenvolveram um modelo teórico para injeção simultânea de elétrons e buracos dos seus respectivos eletrodos. O modelo descrito pelos autores foi discutido com base nos resultados experimentais para o caso de um dispositivo usando o polímero PEOPT (poli(3-4'-(1",4"),7"-trioxaocetil)fenil)tiofeno) como camada doadora de elétrons e a molécula C_{60} como camada aceitadora de elétrons [78].

Para simplificar a análise dos resultados e facilitar o cálculo das equações, são feitas algumas considerações e hipóteses iniciais:

- (i) a mobilidade de elétrons é muito baixa comparada à mobilidade de buracos na camada polimérica – e a mobilidade de buracos é muito baixa comparada à mobilidade de elétrons na camada de C_{60} ;
- (ii) as mobilidades intrínsecas de buracos e elétrons na camada de polímero e C_{60} , respectivamente, são fracamente influenciadas pelo campo elétrico E ;
- (iii) o transporte de carga é limitado por carga espacial em cada uma das camadas;
- (iv) os contatos metálicos com o polímero e com o C_{60} são ôhmicos;
- (v) o polímero e o C_{60} possuem diferentes valores de eletroafinidade a fim de promover a dissociação dos éxcitons.
- (vi) a barreira de interface entre os dois materiais é alta o suficiente para prevenir a passagem de cargas através dela.

A primeira aproximação implica em mobilidades majoritárias e minoritárias diferentes nas duas camadas. Como resultado dessas hipóteses, assume-se que há uma alta densidade de carga em cada camada com uma zona de recombinação

máxima, onde a densidade de corrente é puramente de buracos na região do polímero e puramente de elétrons na região do C₆₀.

Por considerar-se que a condução de elétrons na camada do polímero, e buracos no fulereno, é muito baixa, assume-se que o transporte é puramente de portadores de carga positivas no polímero e de portadores de carga negativas na camada do fulereno.

Sendo $L_{n(p)}$ a espessura, $\varepsilon_{n(p)}$ a permissividade elétrica, $\mu_{p(n)}$ a mobilidade de buracos e elétrons e $V_{n(p)}$ a tensão aplicada, na camada de C₆₀ e do polímero, respectivamente, as equações para relação corrente-tensão (J - V) em cada uma das duas camadas expressas pela lei de Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_n \mu_n \frac{V_n^2}{L_n^3}, \quad (2.12)$$

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_p \mu_p \frac{V_p^2}{L_p^3}. \quad (2.13)$$

Considerando $V_p + V_n = V - V_{bi}$, sendo V_{bi} o potencial intrínseco de “*built-in*”, J a densidade de corrente sobre todo o dispositivo, e as equações (2.12) e (2.13), temos:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_{n(p)} \mu_{n(p),eff} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_{n(p)}^3}, \quad (2.14)$$

onde, $\mu_{p,eff} = \mu_p / (1 + \gamma)^2$ e $\mu_{n,eff} = \mu_n \gamma^2 / (1 + \gamma)^2$, com $\gamma = (\varepsilon_p \mu_p L_n^3 / (\varepsilon_n \mu_n L_p^3))^{1/2}$.

Este modelo foi aplicado em um dispositivo bicamada de polímero/C₆₀. Os resultados são apresentados a **Figura 2.1 (a)**, para os gráficos em escala log-log de $J \times L_{n(p)}$ em função de $[(V - V_{bi}) / L_{n(p)}]^2$. O ajuste linear das curvas mostra uma inclinação igual a 1, o que caracteriza o efeito de corrente limitada por carga espacial de buracos na camada de polímero e de elétrons na camada de C₆₀. Através deste ajuste é possível determinar o valor das mobilidades efetivas dos dois materiais. E a razão entre as mobilidades efetivas esta representado na **Figura 2.1 (b)** e é dada por:

$$\frac{\mu_{n,eff}}{\mu_{p,eff}} = \frac{\varepsilon_p L_n^3}{\varepsilon_n L_p^3}. \quad (2.15)$$

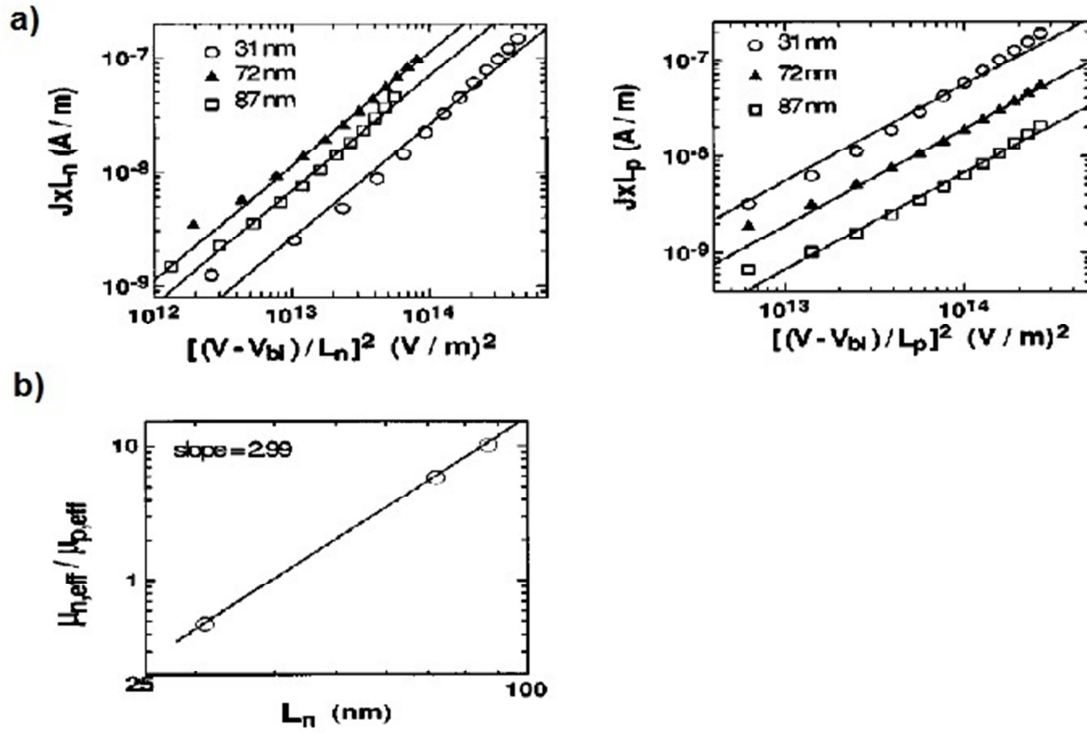


Figura 2.1 – (a) Gráficos em escala log-log de um dispositivo bicamada polímero/C₆₀ da densidade de corrente multiplicada pela espessura das camadas de polímero e de C₆₀ em função do quadrado da tensão aplicada dividida pela espessura. A espessura L_p é a espessura da camada polimérica, mantida constante com 40 nm, e L_n é a espessura da camada de C₆₀, para três espessuras diferentes: 31 nm, 72 nm e 87 nm[38].

2.4 Solução de Parmenter e Ruppel

Para esta presente seção continuaremos tratando do transporte bipolar de cargas dentro de um semiconductor intrínseco [79] disposto em uma arquitetura eletrodo/semiconductor monocamada/eletrodo. Consideram-se os eletrodos ôhmicos, ou seja, eles funcionaram como reservatórios infinitos de portadores de carga [80, 81].

As seguintes aproximações são levadas em consideração: a corrente de difusão, as densidades dos portadores de carga no equilíbrio térmico e as armadilhas de portadores de carga são desprezíveis [79]. As mobilidades dos portadores de carga são consideradas intrínsecas, portanto permanecem constantes e independentes do campo elétrico.

As equações principais que descrevem o modelo são a equação da corrente, a equação da continuidade e a equação de Poisson [80]:

$$J = J_p + J_n = pe\mu_p E + ne\mu_n E = (p\mu_p + n\mu_n)eE , \quad (2.16)$$

$$-\mu_p \left(\frac{d(pE)}{dx} \right) = \mu_n \left(\frac{d(nE)}{dx} \right) = \langle \vartheta \sigma_r \rangle np , \quad (2.17)$$

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) (n - p). \quad (2.18)$$

Definindo as seguintes constantes:

$$\mu_r = \frac{\varepsilon k_r}{2e} , \quad (2.19)$$

$$v_n = \frac{\mu_n}{\mu_r} , \quad (2.20)$$

$$v_p = \frac{\mu_p}{\mu_r}, \quad (2.21)$$

Onde μ_r é a mobilidade de recombinação em função da seção de choque k_r . No trabalho desenvolvido por Lampert [72] esta seção de choque é assumida como sendo o coeficiente de Langevin, portanto, seu valor por ser encontrado como uma função da mobilidade de recombinação.

Para a integração das equações (2.16), (2.17) e (2.18) é feita uma mudança de variáveis, definindo as constantes:

$$\alpha = \frac{\varepsilon \mu_p \mu_n}{2 \mu_r J}, \quad (2.22)$$

$$\beta_n = \frac{e \mu_n}{J}, \quad (2.23)$$

$$\beta_p = \frac{e \mu_p}{j}, \quad (2.24)$$

e as variáveis,

$$A = \alpha E^2,$$

$$B = n \beta_n E,$$

$$C = p \beta_p E,$$

então, as equações de (2.16) – (2.18) são reescritas como:

$$B + C = 1, \quad (2.25)$$

$$B' = -C' = \frac{BC}{A}, \quad (2.26)$$

$$A' = v_n C - v_p B, \quad (2.27)$$

onde o subscrito (') denota a diferenciação com respeito a x , por exemplo, $A' = \frac{dA}{dx}$.

As variáveis B e C representam em um ponto x a fração da corrente total de elétrons e de buracos, respectivamente. A solução final das equações (2.25), (2.26) e (2.27) é:

$$V = \frac{L^{3/2} \int_{B_a}^{B_c} B^{[(3/2)\nu_n-1]} (1-B)^{[(3/2)\nu_p-1]} dB}{\alpha^{1/2} \left[\int_{B_a}^{B_c} B^{(\nu_n-1)} (1-B)^{(\nu_p-1)} \right]^{3/2}}, \quad (2.28)$$

sendo L o comprimento total da amostra, B_c e B_a as condições de contorno no cátodo e no ânodo, respectivamente. Sendo os contatos ôhmicos e a recombinação bimolecular, a corrente total no ânodo é transportada por buracos, $B_a = 0$, e a corrente total no cátodo é transportada por elétrons, $B_c = 1$. O que é esperado aqui, é que a fração da corrente transportada por elétrons no cátodo e que a fração da corrente transportada no ânodo seja a máxima possível. Ao se ter isso, o acúmulo de carga espacial no interior do dispositivo é minimizado, e portanto, o potencial que atravessa o circuito diminui.

Substituindo a equação (2.22) na equação (2.28), e usando a seguinte integral:

$$\int_0^1 B^m (1-B)^n dB = \frac{m!n!}{(m+n+1)!}; \quad m \text{ e } n > -1, \quad (2.29)$$

a equação (2.28) pode ser reescrita como:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{eff} \left(\frac{V^2}{L^3} \right), \quad (2.30)$$

com

$$\mu_{eff} = \mu_r \nu_n \nu_p \frac{4}{9} \left[\frac{\left(\frac{3}{2}[(\nu_n + \nu_p) - 1]\right)!}{\left(\frac{3}{2}\nu_n - 1\right)! \left(\frac{3}{2}\nu_p - 1\right)!} \right]^2 \left[\frac{(\nu_n - 1)! (\nu_p - 1)!}{(\nu_n + \nu_p - 1)!} \right]^2. \quad (2.31)$$

A expressão para μ_{eff} simplifica-se essencialmente em dois diferentes limites:

1) Limite de Injeção de Plasma: $\nu_p \gg 1$ e $\nu_n \gg 1$:

$$\mu_{eff} = \frac{2}{3} \left\{ 2\pi \frac{\mu_n \mu_p (\mu_n + \mu_p)}{\mu_r} \right\}^{1/2}. \quad (2.32)$$

Neste caso, a mobilidade de recombinação é muito baixa, e as cargas de sinais opostos coexistem no filme, suas cargas se cancelam, levando a uma neutralização de carga [79]. Como resultado, a quantidade total de carga na camada pode exceder a carga espacial líquida, dando origem a um acréscimo de corrente. Se a recombinação for suficientemente lenta, tal que ambos os portadores de carga injetados possam atravessar todo o dispositivo, a neutralização de carga é efetiva. Neste caso, as densidades de elétrons e buracos são aproximadamente iguais ($p \approx n$) ao longo de todo o dispositivo, sendo descrito como um acúmulo de plasma injetado [82].

2) Limite de Corrente Limitada por Carga Espacial para um par de portadores: $\nu_p \ll 1$, mas $\nu_n \ll 1$:

Usando $(\delta - 1)! \cong 1/\delta$ para $0 < \delta \ll 1$ na equação (16), obtém-se:

$$\mu_{eff} = \mu_p + \mu_n. \quad (2.33)$$

Este regime corresponde ao caso onde a mobilidade de recombinação é muito alta, e a corrente é puramente de carga espacial de elétrons do lado do cátodo no semiconductor, e puramente de carga espacial de buracos no lado do ânodo do

semicondutor, duas correntes de carga espacial que se encontram e se aniquilam no corpo do dispositivo.

Capítulo 3 – Modelos Teóricos

Neste capítulo é proposta uma extensão baseado no modelo de Parmenter e Ruppel detalhado no capítulo 2 para dispositivos em uma heterojunção de bicamada e uma heterojunção mista. As mobilidades efetivas dos portadores de carga em cada um desses dispositivos são determinadas a partir das curvas de corrente-tensão ($J \times V$) medidas no escuro. São apresentados os resultados teóricos de simulações feitas para os dispositivos bicamada e mista.

3.1 Solução adaptada de Parmenter e Ruppel para um dispositivo em estrutura bicamada

Nesta seção, uma extensão para dispositivo em estrutura bicamada é proposta a partir da solução apresentada no **Capítulo 2 (seção 2.4)** para um dispositivo de uma única camada com injeção bipolar de portadores de carga. A **Figura 3.1**, representa o esquema de um dispositivo bicamada, composto por uma camada aceitadora de elétrons, e uma camada doadora de elétrons disposto entre dois eletrodos ôhmicos injetores. Neste esquema se assume uma interface ideal (abrupta) entre as duas camadas do dispositivo.

A equação (2.28) é aplicada em cada uma das duas camadas para descrever o comportamento ($J \times V$) do dispositivo bicamada. Sendo assim, para a camada 1 condutora de elétrons e com espessura L_n , temos:

$$V_n = \frac{L_n^{3/2} \int_1^{B_{II}} B^{[(3/2)v_n-1]} (1-B)^{[(3/2)v_p^*-1]} dB}{\alpha^{1/2} \left[\int_1^{B_{II}} B^{(v_n-1)} (1-B)^{(v_p^*-1)} \right]^{3/2}}. \quad (3.1)$$

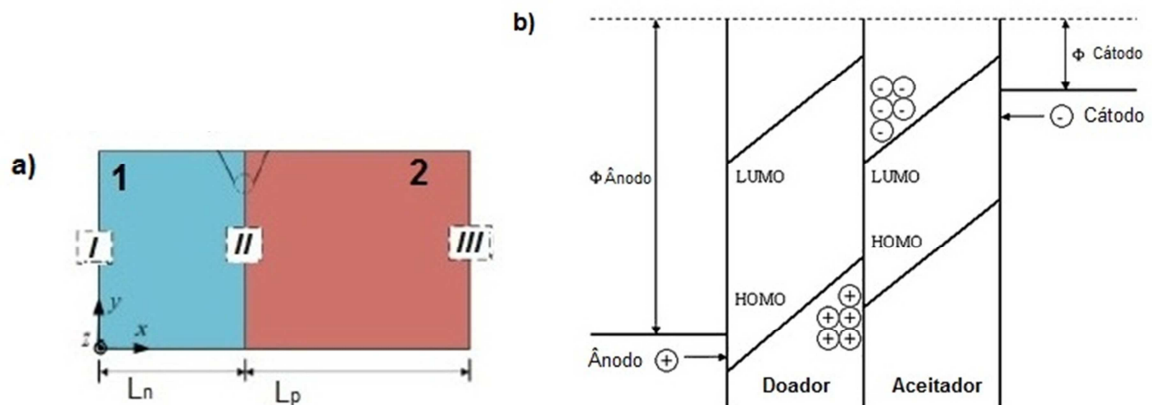


Figura 3.1 – a) Representação esquemática de um dispositivo bicamada, assumindo uma interface ideal (II) entre a camada doadora (2) e a camada aceitadora (1). L_n é a espessura da camada aceitadora (condutora de elétrons) e L_p é espessura da camada doadora (condutora de buracos). (I) e (II) representam as interfaces com os eletrodos injetores de elétrons e buracos, respectivamente. **b)** Diagrama de níveis de energia para dispositivos baseados em interfaces doador/aceitador. Elétrons são conduzidos no nível LUMO da camada aceitadora e buracos são conduzidos no nível HOMO da camada doadora. Na figura, $\Phi_{\text{ânodo}}$ e $\Phi_{\text{cátodo}}$ são as funções trabalho dos respectivos eletrodos. (Adaptado da referência [88]).

Esta camada está disposta entre a interface I que é o eletrodo ôhmico injetor de elétrons (cátodo), e a interface II que divide os dois materiais. Na interface I , a condição de contorno é dada por $B_a = 1$, que corresponde a uma fração da corrente que é 100% conduzida por elétrons. Já a condição de contorno B_c na interface II , corresponde à fração da corrente de elétrons no lado da camada n da interface, $B_c = B_{II}$. Esta interface II corresponde à uma interface bloqueadora, isso significa que há uma descontinuidade dos níveis LUMO e HOMO das fases aceitadora e doadora, que produz uma barreira de energia que bloqueia a injeção de elétrons na camada doadora e buracos na camada aceitadora. O parâmetro B_{II} está ligado à efetividade dessas barreiras em evitar a injeção dos portadores de cargas majoritários nas camadas opostas à sua condução, ele representa a fração de elétrons que permanece na interface entre os dois materiais do lado da camada aceitadora. Os valores para o parâmetro B_{II} são escolhidos considerando-se diferentes tipos de interface entre os dois materiais no dispositivo bicamada, de valores muito baixos, representando uma interface que não barra a passagem portadores de carga, para valores muito altos, quando a interface possui uma alta barreira de potencial. A camada 1 (aceitadora) conduz majoritariamente elétrons com uma mobilidade μ_n , e minoritariamente buracos com uma mobilidade de portadores minoritários μ_p^* . O

subscrito “ * ” é usado para indicar a mobilidade dos portadores minoritários em ambas as camadas.

Assim sendo, a equação (2.28) é usada para descrever a camada **2** condutora de buracos com uma espessura L_p , com uma condução majoritária de buracos e mobilidade de portadores μ_p . A mobilidade minoritária de elétrons nessa camada é μ_n^* . E as condições de contorno são $B_a = 1 - B_{II}$ e $B_c = 0$

$$V_p = \frac{L_p^{3/2} \int_{1-B_{II}}^0 B^{[(3/2)v_n^*-1]} (1-B)^{[(3/2)v_p-1]} dB}{\alpha^{1/2} \left[\int_{1-B_{II}}^0 B^{(v_n^*-1)} (1-B)^{(v_p-1)} \right]^{3/2}}. \quad (3.2)$$

Para o dispositivo bicamada formado pela região **1** e **2**, densidade de corrente que percorre todo o dispositivo é constante, e portanto, $J = J_n = J_p$. A espessura total é dada por $L = L_n + L_p$, e o potencial V sobre todo o dispositivo é dado pela soma das equações (3.1) e (3.2). Assim, $V = V_n + V_p$ será usado para o cálculo das curvas características de corrente e tensão para este novo modelo, e a mobilidade de recombinação μ_r , por uma questão de simplificação do modelo é constante nas duas camadas.

Para a análise dos resultados deste modelo, são considerados dispositivos hipotéticos. Para todos os casos, três valores diferentes de B_{II} são analisados.

O primeiro caso a ser analisado é de um dispositivo que possui a espessura das duas camadas com o mesmo comprimento, $L_n = L_p = 50$ nm. As mobilidades majoritárias dos portadores de carga possuem o mesmo valor, $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9}$ m²/V.s e as mobilidades minoritárias são uma fração de 0,35 das mobilidades majoritárias, $\mu_n^* = 0,35 \times \mu_n$ e $\mu_p^* = 0,35 \times \mu_p$. O valor das mobilidades minoritárias é escolhido de maneira que sejam os menores possíveis, já que cada camada conduz fracamente os portadores minoritários, e até onde seja possível a integração numérica da solução do modelo. O valor da fração das mobilidades minoritárias em relação às mobilidades majoritárias permanece o mesmo para todas as simulações. A **Figura 3.2** mostra o gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação calculado pelo nosso modelo, e as mobilidades efetivas nos casos de

regime de plasma dado pela equação (2.32) e no regime de carga espacial, equação (2.33).

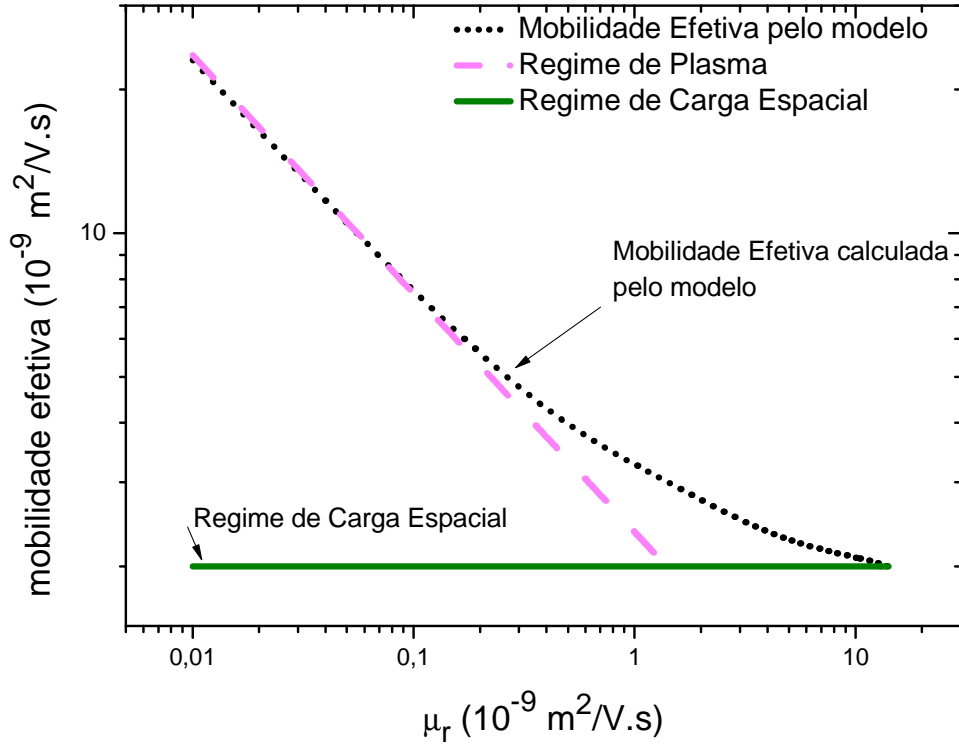


Figura 3.2 – Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, $B_{II} = 0,01$.

Nesta situação o valor de $B_{II} = 0,01$, é então considerado como uma interface entre as duas camadas com uma baixa barreira de potencial e pouco efetiva para barrar os portadores de carga minoritários, onde há uma passagem livre de cargas pela interface, elétrons na camada doadora e buracos na camada aceitadora. No limite onde a recombinação é muito baixa ou da ordem da mobilidade dos majoritários, elétrons e buracos dividem a mesma região do dispositivo sem se recombinarem, e a neutralização da carga espacial é máxima. Nesse caso a mobilidade efetiva calculada pelo modelo tende a ter o valor aproximado ao de plasma. Quando o valor da mobilidade de recombinação é muito alto (a velocidade de recombinação é mais rápida), menos portadores de carga minoritários podem entrar nas regiões das camadas opostas, pois se recombinam. Portanto, há pouca neutralização de carga espacial de buracos na camada p e elétrons na camada n . A

mobilidade efetiva converge para a aproximação de carga espacial com um valor de $\mu_r = 14 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

A **Figura 3.3** é calculada assumindo o caso de $B_{II} = 0,5$. As mobilidades dos portadores majoritários e minoritários, e as espessuras permanecem iguais aos da **Figura 3.2**

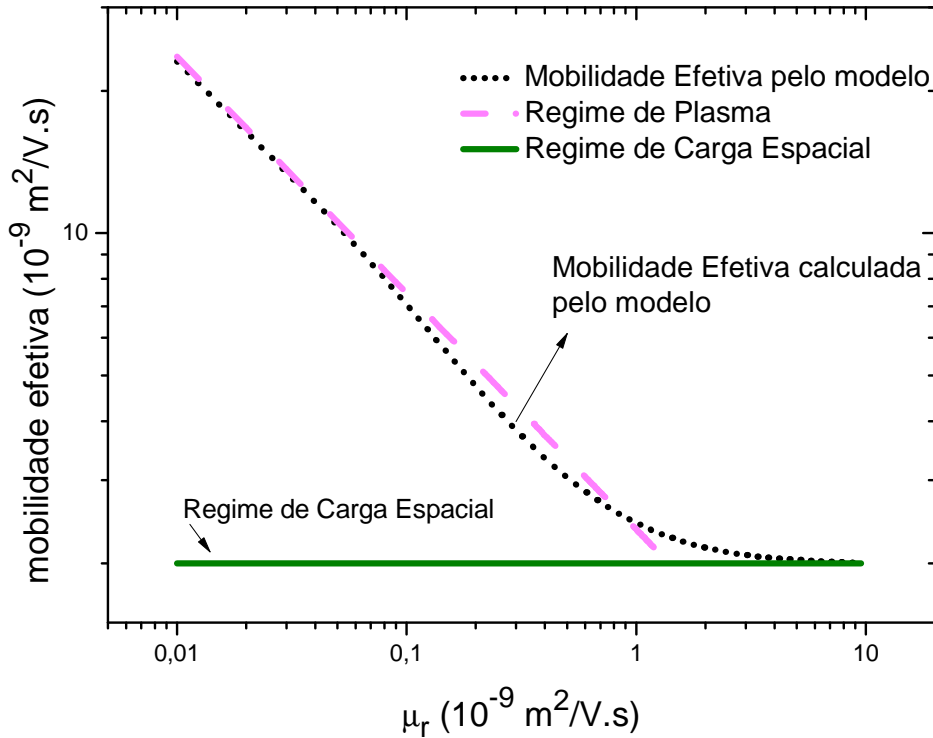


Figura 3.3 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, para o caso em que $B_{II} = 0,5$. Os valores das mobilidades e espessuras são mantidos iguais ao da **Figura 3.2**.

Para esse caso, uma fração menor de portadores consegue passar pela interface de uma camada oposta à outra. Menos portadores de cargas opostas ocupam a mesma região do dispositivo, a neutralização da carga espacial diminui. Para valores pequenos de μ_r , a mobilidade efetiva tende ao regime de Plasma, porém com um valor um pouco menor devido à carga espacial. À medida que o valor da mobilidade de recombinação aumenta, a mobilidade efetiva na **Figura 3.3** converge mais rápido (quando comparado à **Figura 3.2**) ao valor no regime de carga espacial.

O último caso é para uma interface com uma alta barreira de potencial, onde quase todas as cargas são bloqueadas na interface, $B_{II} = 0,99$. Os valores das mobilidades e espessuras são mantidos os mesmos dos casos anteriores. Esta situação permite o acúmulo de cargas na interface, onde elétrons e buracos recombinam rapidamente, e o efeito de neutralização de carga longe da interface é basicamente nulo. A **Figura 3.4** representa esta situação, onde toda a mobilidade efetiva está no regime de corrente limitada por carga espacial. A **Figura 3.5** detalha a convergência da curva da mobilidade efetiva para o valor da aproximação de carga espacial. Ela apresenta as mesmas curvas da **Figura 3.4**, porém a curva que representa o regime de plasma foi retirada para que fosse possível a melhor visualização da curva para a mobilidade efetiva calculada pelo modelo. Pela **Figura 3.4** nota-se que ainda há uma pequena neutralização de carga espacial, porém a convergência para o regime de carga espacial acontece para um valor menor da mobilidade de recombinação (comparado à **Figura 3.2**), $\mu_r = 5,74 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

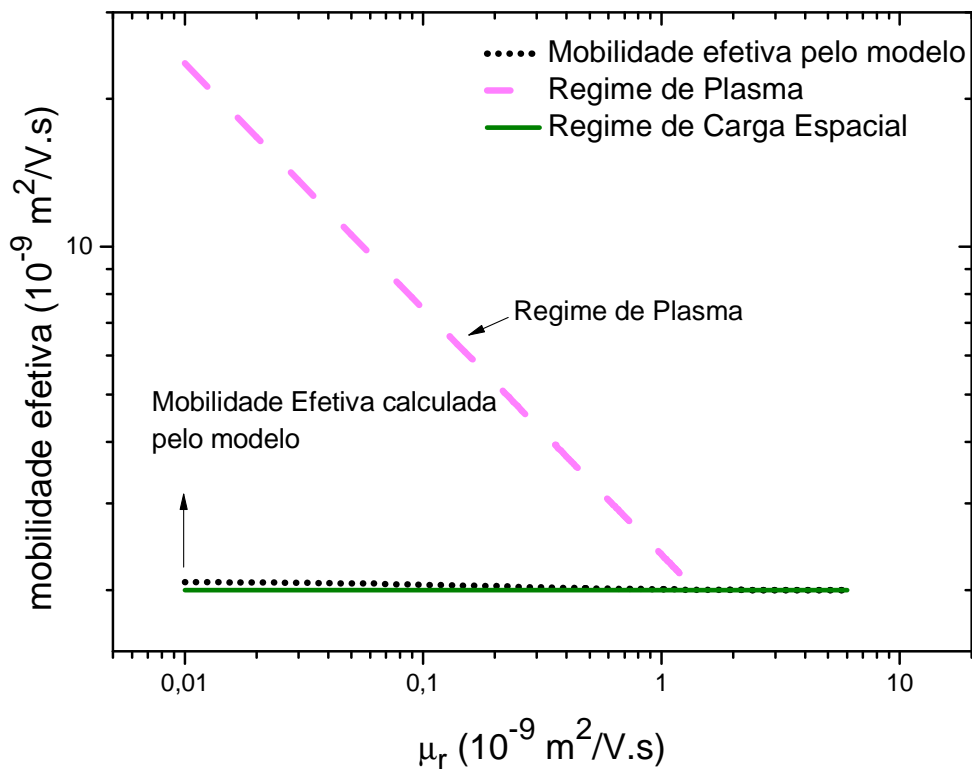


Figura 3.4 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, para o caso em que $B_{II} = 0,99$. Os valores das mobilidades e das espessuras são os mesmos dos gráficos anteriores.

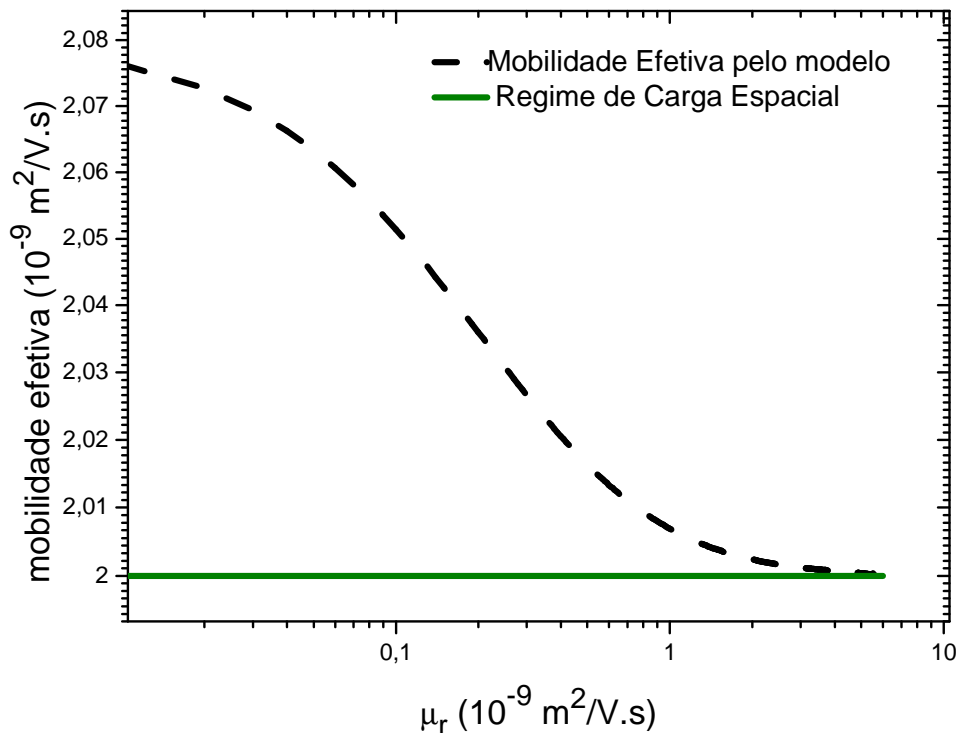


Figura 3.5 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, $B_{II} = 0,99$. Regime de Carga Espacial.

Para a simulação do próximo dispositivo hipotético, mudaremos o valor de uma das espessuras. Neste caso, $L_n = 100 \text{ nm}$ e $L_p = 50 \text{ nm}$, porém as mobilidades dos portadores de carga permanecem com os mesmos valores do dispositivo anterior. Em outra simulação, as espessuras permanecem iguais $L_n = 50 \text{ nm}$ e $L_p = 50 \text{ nm}$, porém as mobilidades dos portadores de carga são diferentes, $\mu_n = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $\mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Estas mudanças são feitas para avaliar o comportamento das curvas diante da mudança das variáveis no modelo. Tanto o efeito do aumento de uma das espessuras quanto o “desbalanceamento” das mobilidades tendem a aumentar a concentração de um tipo de portador de carga entre os dois materiais. Isso diminui a neutralização e favorece a formação de carga espacial, que por sua vez diminui a mobilidade efetiva.

As próximas curvas representam o caso em que as espessuras são diferentes uma da outra, mas as mobilidades são mantidas iguais ao dos gráficos anteriores.

Os gráficos se referem, respectivamente, para os casos onde $B_{II} = 0,01$, $B_{II} = 0,5$ e $B_{II} = 0,99$.

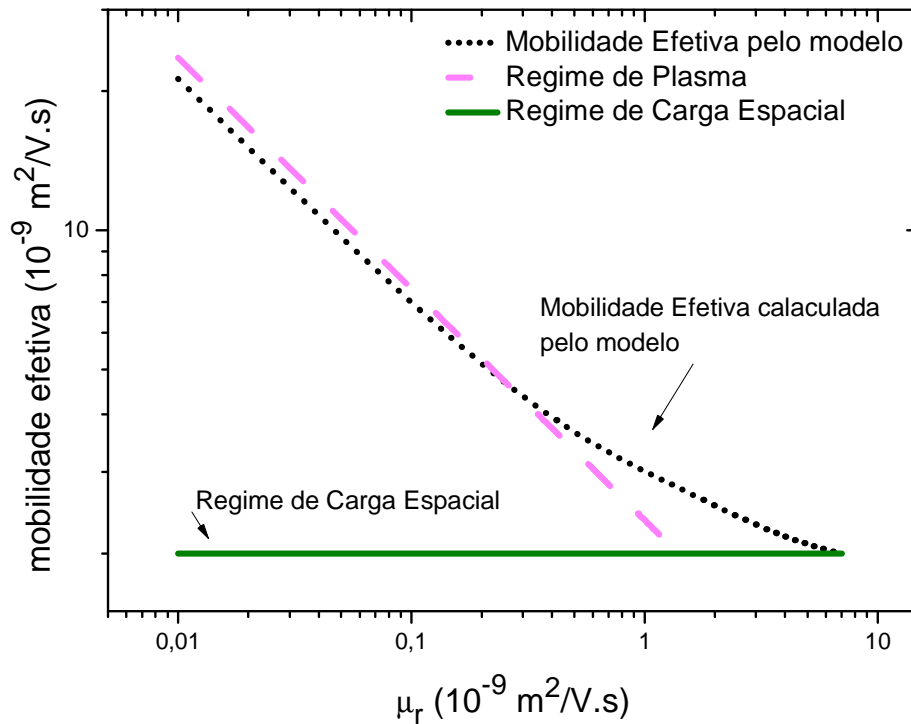


Figura 3.6 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, para o caso em que $B_{II} = 0,01$. As espessuras são $L_n = 100$ nm e $L_p = 50$ nm, com as mobilidades dos portadores iguais a $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

Na **Figura 3.6** o caso de $B_{II} = 0,01$ é estudado para o caso em que as espessuras das duas camadas são diferentes. Podemos comparar este gráfico com a **Figura 3.2** com o mesmo valor de B_{II} , porém com parâmetros idealizados de um dispositivo bicamada. Isto se deve ao fato que as espessuras são diferentes. Nesse caso, um dos portadores de carga chegará antes à interface entre os dois materiais, e o efeito de neutralização de cargas é menor. Entretanto, na região onde a mobilidade de recombinação de cargas é mais alta, não ocorre variação em relação ao gráfico da **Figura 3.2**. Isto porque os portadores de carga que atravessam a interface de um lado para o outro são recombinados rapidamente, e o efeito de carga espacial continua sendo predominante na interface com os eletrodos. Este mesmo resultado acontece para o caso em que as mobilidades possuem valores diferentes.

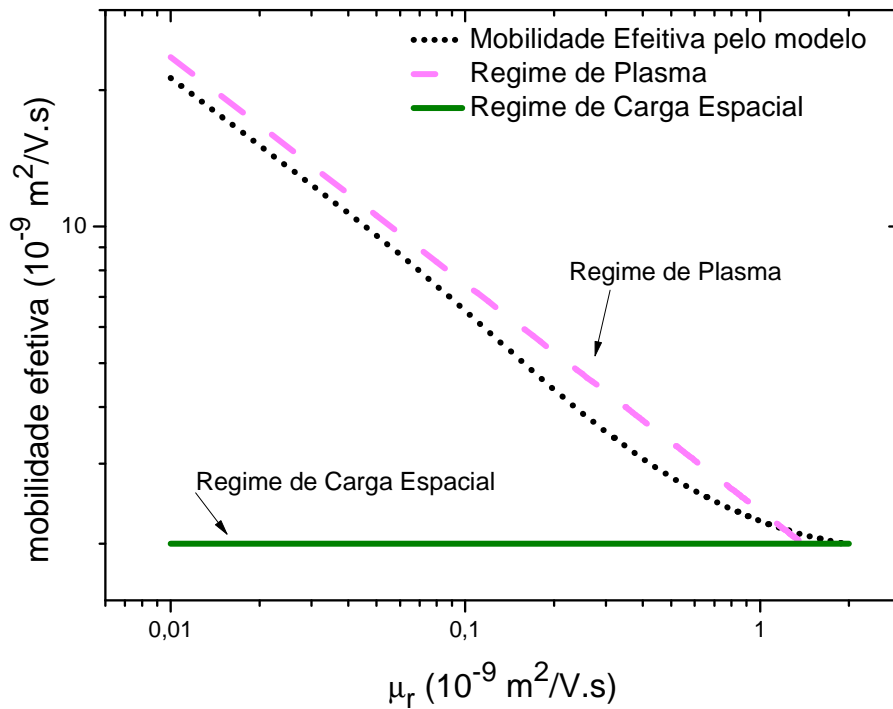


Figura 3.7 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, para o caso em que $B_{II} = 0,5$. As mobilidades e as espessuras são os mesmos usados na **Figura 3.6**

O gráfico da **Figura 3.7** pode ser comparado ao caso ideal da **Figura 3.3** quando $B_{II} = 0,5$. Porém, na **Figura 3.7**, a convergência da curva da mobilidade efetiva calculada pelo modelo é para um valor menor da mobilidade de recombinação, $\mu_r = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. A diferença entre as espessuras das duas camadas favorece a formação de carga espacial, diminuindo a neutralização de carga. Para valores da mobilidade de recombinação menor que as mobilidades dos portadores de carga, o aumento dos efeitos de carga espacial fazem com que a mobilidade efetiva tenha valores menores que os dados pela aproximação do regime de plasma.

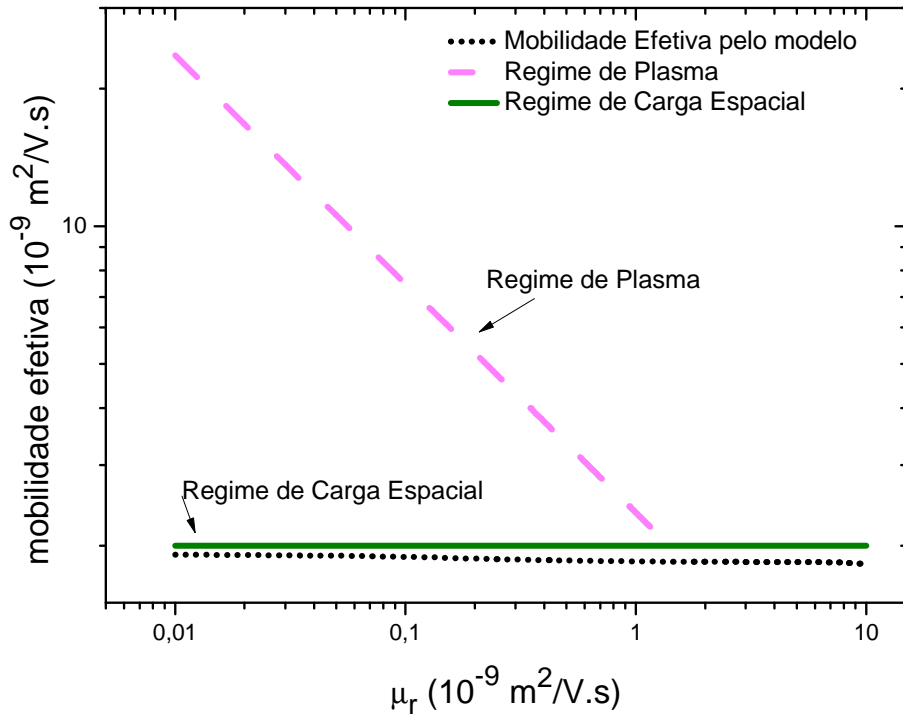


Figura 3.8 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação, para o caso em que $B_{II} = 0,99$. Os parâmetros são os mesmos para as **Figura 3.6** e **Figura 3.7**.

Na **Figura 3.8** nota-se que a mobilidade efetiva calculada pelo modelo tende a ter um valor menor que o dado pela aproximação de carga espacial. Esse resultado não possui sentido físico, uma vez que a mobilidade efetiva não pode ser menor que a soma das mobilidades de μ_p e μ_n . Uma hipótese para essa discrepância se deve às simplificações assumidas nesse modelo e aos problemas de integração numérica da equação de Parmenter e Ruppel quando as mobilidades de elétrons e buracos são muito diferentes em cada camada.

Os resultados para o caso em que as espessuras são iguais, mas as mobilidades possuem valores diferentes não foram colocados nesta análise por possuírem resultados semelhantes ao caso em que as espessuras são diferentes.

Para dispositivos reais, a mobilidade minoritária dos portadores de carga é muito baixa quando comparada com o valor da mobilidade majoritária. Na **Figura 3.9** um gráfico da mobilidade efetiva pela mobilidade de recombinação é apresentado para o caso de cinco valores diferentes de B_{II} , são eles iguais a 0.01, 0.5, 0.8 e 0.99. As mobilidades majoritárias de elétrons e buracos são mantidas iguais a $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$, as espessuras das duas camadas são $L_n = 50 \text{ nm}$ e $L_p = 50 \text{ nm}$. E as

mobilidades minoritárias dos portadores de carga são uma fração de 0,1 da mobilidade majoritária, portanto, $\mu_n^* = \mu_p^* = 0,1 \times \mu_{n(p)} \text{ m}^2/\text{V.s.}$

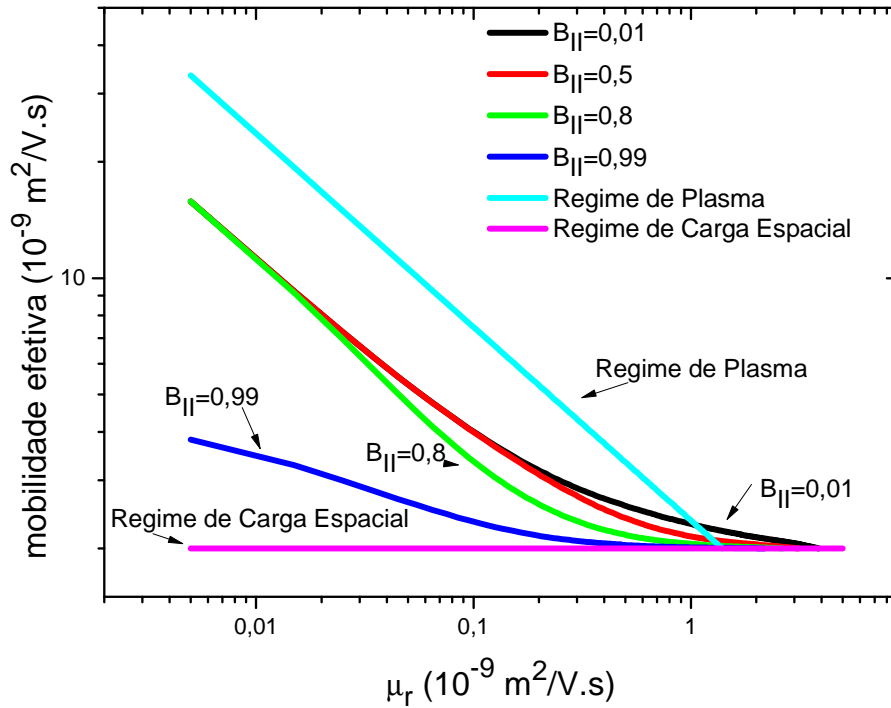


Figura 3.10 - Gráfico da mobilidade efetiva em função da mobilidade de recombinação. As espessuras são $L_n = 50 \text{ nm}$ e $L_p = 50 \text{ nm}$, com as mobilidades dos portadores iguais a $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e mobilidade dos portadores minoritários $\mu_n^* = \mu_p^* = 0,1 \times \mu_{n(p)} \text{ m}^2/\text{V.s.}$

Este modelo é muito útil para a visualização do comportamento dos portadores de carga na interface entre os dois materiais quando a interface é ideal. Mas devido ao grande número de parâmetros que compõe o modelo, sua utilização se torna limitada e mais complicada. Também, inúmeros resultados experimentais mostram que a simplificação de uma bicamada perfeita não ocorre. A rugosidade na camada doadora (polímero) produz uma região intermediária de mistura com a camada aceitadora, após a evaporação do fulereno. Isso nos motiva a estudar o modelo “misto” cujos resultados são mostrados a seguir.

3.2 Modelo para dispositivo em uma heterojunção mista

No trabalho feito pelos autores Marchiori, Yamamoto *et. al* [85], a interface e a mobilidade efetiva dos portadores de carga em dispositivos fotovoltaicos de bicamada antes e depois de um tratamento térmico foram analisados.

O polímero poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF:DBT), foi usado como material doador de elétrons, e a molécula C_{60} como aceitadora de elétrons. Entretanto, a difusão do material C_{60} sobre o filme polimérico cria uma região mista doadora/aceitadora entre as camadas de PSiF e C_{60} que simulam uma estrutura de heterojunção de volume. Por este motivo, a simulação de dispositivos bicamada não pode levar em consideração uma interface completamente lisa entre os dois materiais. Como vimos nos capítulos anteriores, a mistura entre dois materiais cria maiores regiões de contato entre doador e aceitador. Esse fato pode ser constatado experimentalmente como em [85].

Propõe-se aqui um dispositivo a qual chamamos de heterojunção mista que representa a real disposição dos materiais em um dispositivo bicamada, que esta representado na **Figura 3.10**.

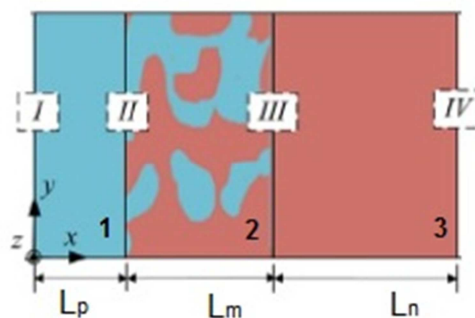


Figura 3.10 – Representação para um dispositivo misto. A camada 1 representa a camada doadora de elétrons, 3 aceitadora de elétrons, e 2, a camada de mistura entre as outras duas camadas. I, II, III e IV, é respectivamente, a interface entre o eletrodo injetor de buracos e a camada doadora, a interface entre a camada 2 e a camada 1, a interface entre a camada 2 e a camada 3, e a interface entre a camada aceitadora e o eletrodo injetor de elétrons.

O dispositivo representado na **Figura 3.10** é dividido em três regiões diferentes: a região 1 que se trata de uma camada composta puramente do material

doador de elétrons com uma espessura L_p , região 2 que é a região onde ocorre a mistura e interpenetração dos dois materiais e que possui uma espessura L_m , e por fim, a região 3, puramente de material aceitador com espessura L_n .

O comprimento total do dispositivo é dado por $L = L_p + L_n + L_m$. Na região 1 e 3, a condução elétrica é devido ao efeito de carga “pura” espacial unipolar para buracos e para elétrons, respectivamente. Entretanto, na região 2, a condução elétrica é por uma mobilidade efetiva calculada pela solução de Parmenter e Ruppel. Nessa região há os dois tipos de portadores de carga. Os autores em [84] propuseram um esquema para um dispositivo em heterojunção em um sistema polímero/fulereno, e que usaremos aqui para representar esquematicamente a região 2 do nosso sistema (**Figura 3.11**). O uso da figura é para representar uma interface onde os dois materiais orgânicos se misturam, mas que pode ser tratada como uma média efetiva para cada camada, com uma pequena separação de fase entre os dois materiais. A aplicação do modelo de Parmenter e Ruppel é possível nessa região, pois se considera que elétrons e buracos dividem uma mesma região do dispositivo, porém, ainda separados pela interface entre os dois materiais. Nessa situação, se a mobilidade de recombinação for muito baixa, a neutralização de carga nessa região é efetiva.

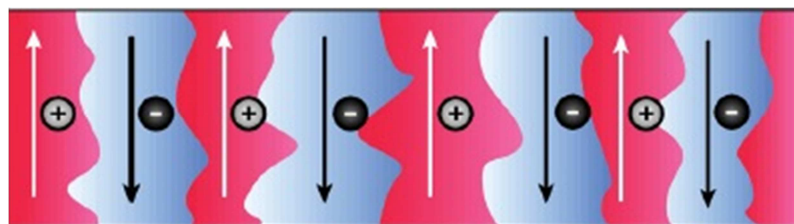


Figura 3.11 – Esquema representativo para um dispositivo em heterojunção de volume. A região em azul é a camada condutora de elétrons, e a região em vermelho é a camada condutora de buracos. Imagem adaptada da referência [84].

As mobilidades de buracos e elétrons permanecem constantes, tanto nas regiões 1 e 2, quanto nas regiões 2 e 3. Neste modelo temos dois parâmetros desconhecidos, a mobilidade de recombinação e a espessura L_m da região mista. As interfaces *II* e *III* formam as condições de contorno para o modelo de PR, onde a interface *II* representa o ânodo injetor de buracos $B_a = 0$ e a interface *III* representa o eletrodo injetor de elétrons, cátodo, $B_c = 1$.

Em um dispositivo real, a espessura total do dispositivo permanece constante, a medida que a espessura da região aumenta homogeneamente para os dois lados do dispositivo, as espessuras das camadas puras diminuem pela metade do valor que foi acrescido da camada mista.

As equações que governam esta solução para a região 1, 2 e 3, respectivamente são:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \frac{V_p^2}{L_p^3}, \quad (3.3)$$

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_n \frac{V_n^2}{L_n^3}, \quad (3.4)$$

$$V_m = \frac{L_m^{3/2} \int_0^1 B^{[(3/2)v_n-1]} (1-B)^{[(3/2)v_p-1]} dB}{\alpha^{1/2} \left[\int_0^1 B^{(v_n-1)} (1-B)^{(v_p-1)} dB \right]^{3/2}}, \quad (3.5)$$

onde a equação (3.5) é a solução de Parmenter e Ruppel.

Analisaremos primeiramente o caso de um dispositivo onde as mobilidades dos portadores de carga são iguais, sendo seus valores iguais a $\mu_{n,p} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Duas situações diferentes são analisadas, caso em que a mobilidade de recombinação é muito menor que o valor das mobilidades efetivas das cargas, e o caso em que a mobilidade de recombinação é muito maior. Nos dois casos a espessura total é a mesma, $L=100 \text{ nm}$ e o potencial total aplicado sobre o dispositivo é $V = V_m + V_p + V_n$.

Em seguida, trataremos das análises de resultados para o modelo discutido acima.

Para a espessura total do dispositivo, mantemos o valor constante $L = 100 \text{ nm}$. Os resultados que serão apresentados nas próximas figuras são da mobilidade efetiva em função da variação da espessura da região mista do modelo. As espessuras das regiões onde o regime de carga espacial para buracos e elétrons diminui proporcionalmente conforme a espessura da região mista aumenta. Os casos foram avaliados para três valores diferentes da mobilidade de recombinação,

os valores estudados são para $\mu_r = 0,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$, $\mu_r = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $\mu_r = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

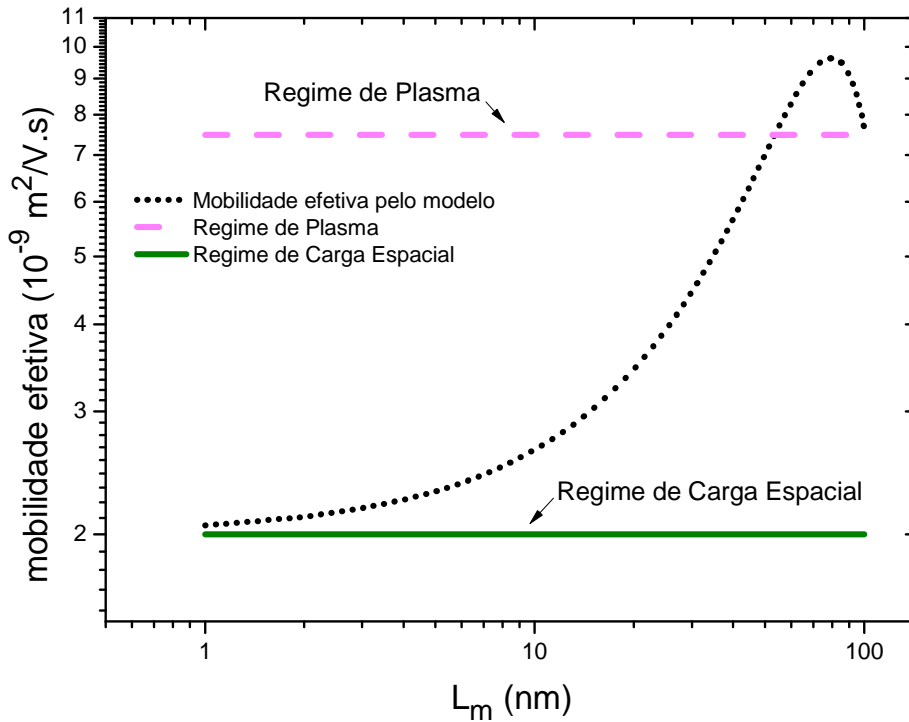


Figura 4.12 – Gráfico para a mobilidade efetiva para o caso de um dispositivo misto com mobilidade de recombinação $\mu_r = 0,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Comprimento total do dispositivo $L_m = 100 \text{ nm}$, e mobilidades dos portadores de carga $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

A espessura da região mista do dispositivo possui dois valores extremos, o primeiro quando seu valor é zero, e as camadas conduzem puramente elétrons no material aceitador e puramente buracos no material doador. Essas duas camadas estão separadas por uma interface plana, onde não há nenhuma mistura entre os materiais. Assim, quando L_m tende a zero, a mobilidade efetiva do dispositivo é dada pela aproximação de carga espacial correspondente simplesmente a soma das mobilidades μ_p e μ_n dos portadores de cargas. O segundo extremo é para o caso onde a espessura da camada mista é igual a espessura total do dispositivo, simulando uma estrutura de heterojunção de volume.

O valor máximo mostrado na **Figura 3.12** é devido às condições de contorno do modelo que sugerem uma transição abrupta entre a região de carga espacial de elétrons próxima ao cátodo com a região de condutividade ambipolar (mista) e com

uma região de carga espacial pura de buracos próximo ao ânodo, esse valor máximo da mobilidade efetiva é dada pela soma da mobilidade de plasma na região mista, mais a mobilidade efetiva de carga espacial na regiões unipolares (elétrons e buracos). Este valor máximo corresponde a uma espessura de $L_m = 79 \text{ nm}$.

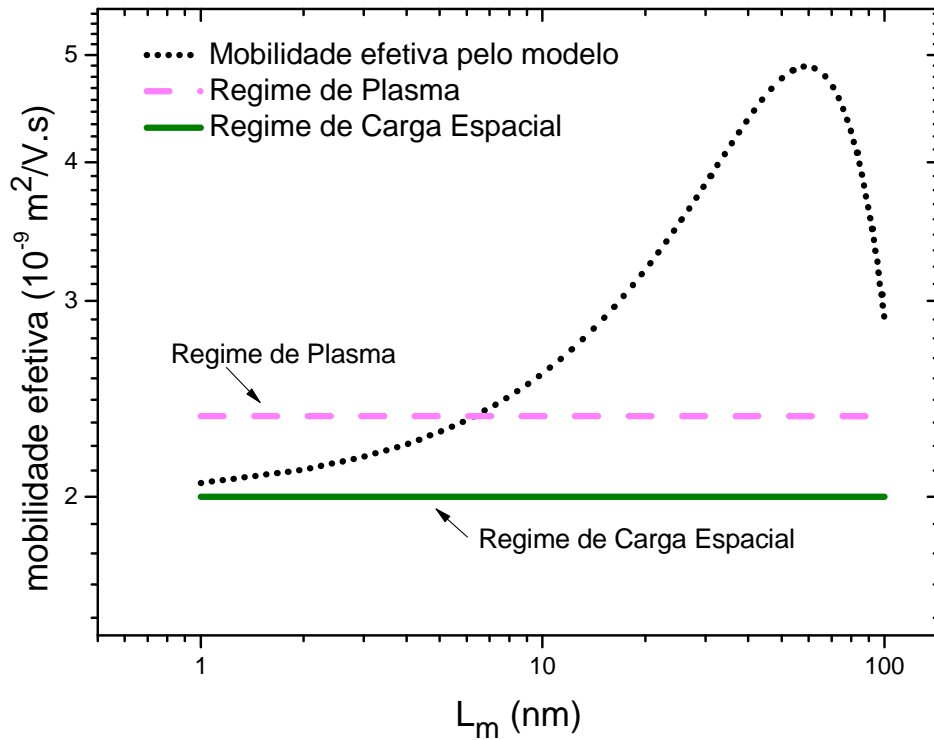


Figura 3.13 – Gráfico para a mobilidade efetiva para o caso de um dispositivo misto com mobilidade de recombinação $\mu_r = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Comprimento total do dispositivo $L_m = 100 \text{ nm}$, e mobilidades dos portadores de carga $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

A **Figura 3.13** apresenta o resultado para o caso em que a mobilidade de recombinação é $\mu_r = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$, e mobilidades dos portadores iguais ao da **Figura 3.13**, mantendo o valor da espessura total do dispositivo em $L = 100 \text{ nm}$. Neste gráfico a mobilidade efetiva no regime de plasma diminui para um valor próximo ao valor da mobilidade efetiva no regime de carga espacial, com um valor de mobilidade de recombinação maior. Isto porque na região mista há uma menor neutralização de carga, pois menos portadores minoritários de carga passam pela interface entre os dois materiais. A espessura onde há o valor máximo da mobilidade efetiva é de $L_m = 59 \text{ nm}$. Esta redução do valor da espessura da região mista

comparada a **Figura 3.12** ocorre, pois agora a mobilidade de recombinação é muito maior e da ordem dos portadores de cargas, e conseqüentemente, a região onde há neutralização de carga também se reduz, já que menos portadores minoritários passam para as camadas opostas.

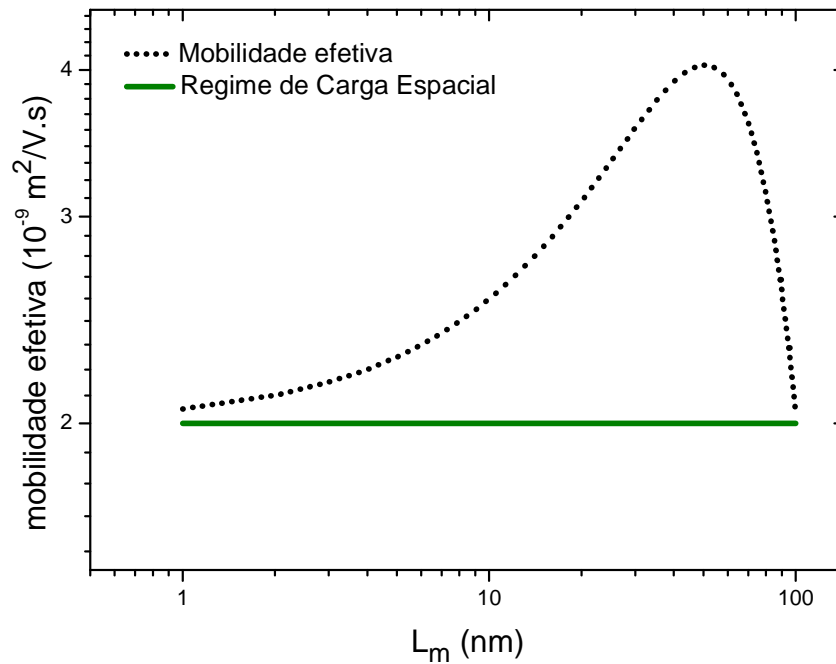


Figura 3.14 – Gráfico para a mobilidade efetiva para o caso de um dispositivo misto com mobilidade de recombinação $\mu_r = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Comprimento total do dispositivo $L_m = 100 \text{ nm}$, e mobilidades dos portadores de carga $\mu_n = \mu_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

Para a **Figura 3.14** o valor da mobilidade de recombinação é de $\mu_r = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$, onde o valor da mobilidade efetiva na região do plasma é menor do que na região de carga espacial, isso, como já foi comentado na **Figura 3.8**, não possui sentido físico, sendo um erro na solução analítica da mobilidade de plasma quando o valor da mobilidade de recombinação é muito alto, e muito maior que a mobilidade dos portadores.

Capítulo 4 – Ajuste dos modelos teóricos em dados experimentais

Neste capítulo usaremos os modelos demonstrados no capítulo 3 para encontrar os valores de mobilidade de recombinação e mobilidade efetiva a partir de resultados experimentais para dispositivos bicamada no escuro. A realização destas análises foi possível graças a Dra. Natasha Yamamoto e ao estudante de doutorado Cléber Marchiori em se dispuseram a construir e realizar as medidas dos dispositivos, e ao laboratório Dine por fornecer os materiais e equipamentos.

4.1 Dados Experimental: Dispositivos Monocamada e Bicamada

Os dispositivos de apenas buracos (do inglês, “hole only devices”) foram construídos usando o filme de polímero poly[27-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo -2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) (**Figura 4.1**) como camada ativa disposto entre dois eletrodos. O primeiro eletrodo atuante como ânodo, coletor de buracos, é depositado sobre um eletrodo de vidro e possui na sua composição uma camada de óxido de estanho (FTO) e uma outra camada fina do polímero poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). A camada de polímero foi depositada por centrifugação. Em seguida, uma fina camada de 10 nm de trióxido de molibdênio (MoO_3) foi evaporado como material transportador de buracos, possuindo uma função trabalho de 5,65 eV [86, 87]. Os dispositivos foram finalizados evaporando-se o eletrodo de alumínio.

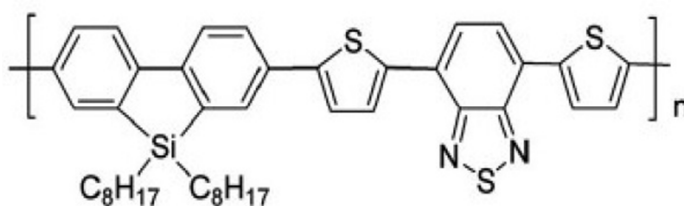


Figura 4.1 – Estrutura química do poly[27-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo -2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT). (Imagem adaptada da referência [42]).

Cinco espessuras diferentes de polímero foram usadas: 27 nm, 35 nm, 46 nm, 58 nm e 68 nm. As curvas de corrente-tensão no escuro em escala duplo logarítmica estão dispostas na **Figura 4.2**. A partir do ajuste linear na região de corrente limitada por carga espacial (região onde a corrente varia com o quadrado da tensão aplicada) foi possível estimar os valores de mobilidade de buracos no material PSiF:DBT usando a equação de Mott-Gurney. O valor da tensão de *built-in* usado para monocamada foi de 0,35 eV.

A média das mobilidades encontradas para os cinco ajustes foi de $\mu_p = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Usaremos este valor de mobilidade para o ajuste das curvas em dispositivos bicamada, onde o polímero PSiF:DBT foi usado como material doador de elétrons.

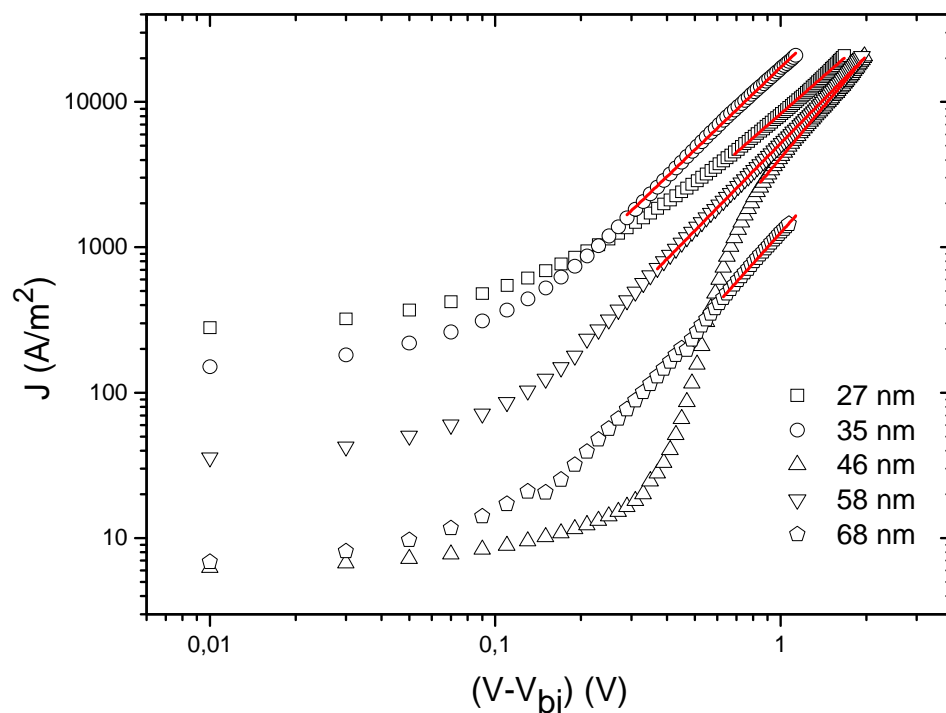


Figura 4.2 – Curvas (J-V) em escala log-log na ausência de luz de dispositivos monocamada FTO/PEDOT:PSS/PSiF/MoO₃/Al. O ajuste linear de cada uma das curvas é representado pela linha contínua.

Os dispositivos bicamada foram confeccionados em uma estrutura sanduiche semelhante ao dos dispositivos monocamada, onde a camada ativa é disposta entre dois eletrodos. Após a deposição do FTO/PEDOT:PSS sobre o substrato de vidro, e

do polímero sobre esta estrutura, a molécula C_{60} é depositada por evaporação a vácuo sobre o filme polimérico. Por último a camada de alumínio (Al) é depositada e funcionara como eletrodo coletor de elétrons.

Três esquemas diferentes de dispositivos bicamada foram confeccionados. O primeiro dispositivo não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico, enquanto o segundo, após a deposição do filme polimérico sobre a estrutura FTO/PEDOT:PSS passou por um tratamento térmico a 100°C . Já o terceiro dispositivo passou por um tratamento térmico a 200°C . Os ajustes teóricos das curvas experimentais são feitos usando os dois modelos teóricos apresentados no Capítulo 3. Na **Figura 4.3** são apresentadas as curvas experimentais destes três dispositivos bicamada.

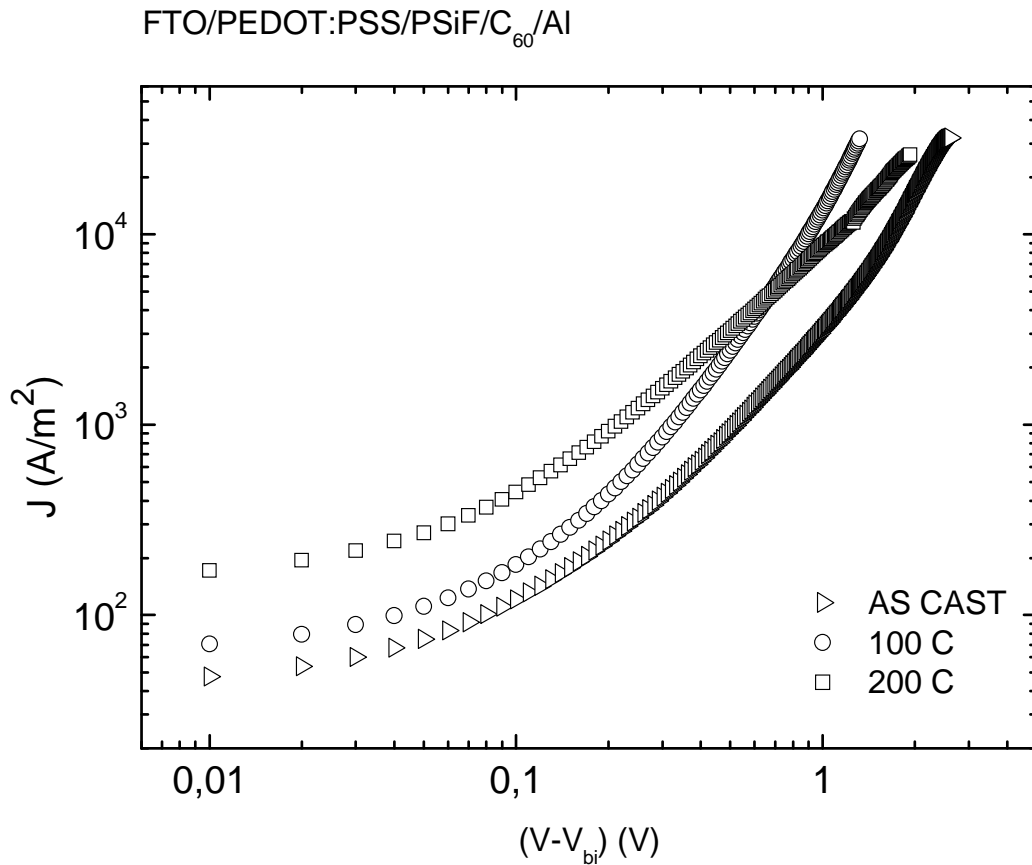


Figura 4.3 – Curvas experimentais para dispositivos em bicamada em três estruturas: sem tratamento térmico (as cast), com tratamento térmico a 100°C , e com tratamento térmico a 200°C .

O valor da tensão de built-in subtraído da tensão aplicada, mostrado na **Figura 4.3**, possui valor de $0,8\text{ eV}$. Nos próximos dois tópicos são apresentados os

ajustes às curvas experimentais da **Figura 4.3** usando os dois modelos apresentados no capítulo 3 desta dissertação. Para o modelo de bicamada, foram estudados os três casos apresentado anteriormente, dispositivo “sem tratamento térmico”, sem nenhum tratamento térmico na camada polimérica, e os dispositivos tratados termicamente a 100 °C e a 200 °C.

4.2 Ajuste teórico: Modelo de heterojunção bicamada

Utilizando o modelo apresentado no capítulo 3 (seção 1) foram feitos os ajustes às curvas experimentais de corrente – tensão ($J \times V$) apresentadas na **Figura 4.3**. Para cada curva experimental as equações (3.1) e (3.2) geram um conjunto de valores de tensões nas duas camadas do dispositivo. Nestas equações, as mobilidades dos portadores de carga e as espessuras são parâmetros fixos, e a mobilidade de recombinação e a fração de portadores negativos B_{an} na interface entre os dois materiais são os parâmetros ajustáveis. Através da variação desses dois parâmetros é possível encontrar o mesmo valor das mobilidades efetivas das curvas experimentais, usando a equação (2.11). Assim, as curvas teóricas geradas serão ajustadas às curvas experimentais.

O valor da mobilidade de buracos foi estimado a partir do ajuste linear das curvas da **Figura 4.2**, utilizando a equação de Mott-Gurney. O valor médio da mobilidade de buracos é de $\mu_p = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$, e a o valor da mobilidade de elétrons foi retirado da referência [66], $\mu_n = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$. O valor das mobilidades minoritárias são $\mu_p^* = 0,1 \cdot \mu_p \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $\mu_n^* = 0,1 \cdot \mu_n \text{ m}^2/\text{V.s}$. Verificou-se que os resultados experimentais não variam significativamente com a alteração dessas mobilidades para valores inferiores à fração de 0,1. As mobilidades minoritárias são mantidas iguais em todos os ajustes feitos, assim como a mobilidade dos portadores majoritários de carga.

Para o caso do dispositivo “sem tratamento térmico”, a espessura da camada polimérica é $L_n = 30 \text{ nm}$ e a espessura da camada do fulereno C_{60} é $L_p = 26 \text{ nm}$. A curva para este dispositivo é dado pela **Figura 4.4**. A curva pontilhada é para os dados experimentais e a curva de reta contínua representa o ajuste teórico.

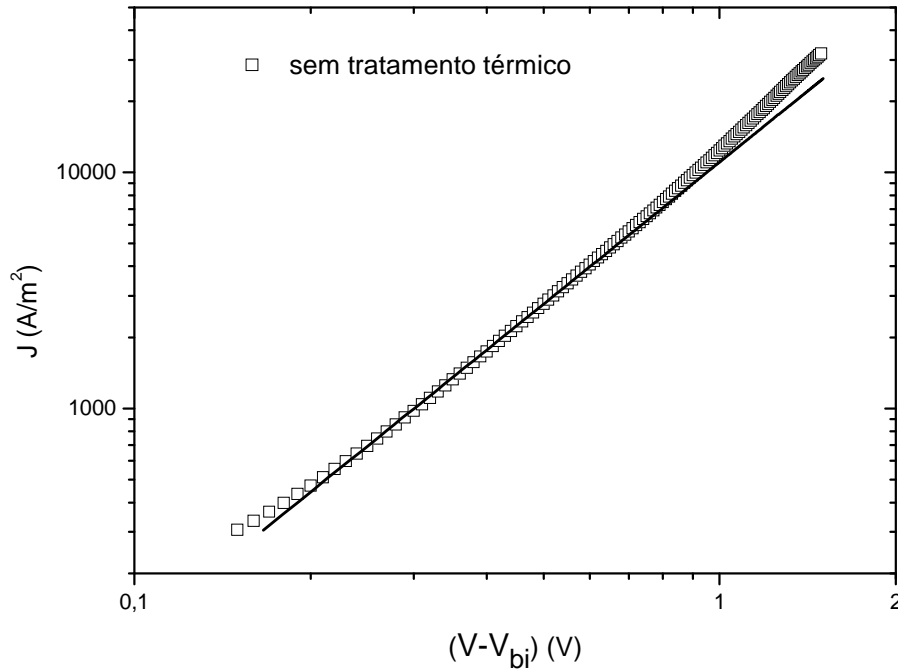


Figura 4.4 – Curva experimental para um dispositivo bicamada “sem tratamento térmico” PSiF:DBT / C₆₀. Espessura $L_n = 30$ nm e $L_p = 26$ nm. A curva contínua representa o ajuste linear da curva experimental.

Para a **Figura 4.4** o parâmetro da fração de corrente de elétrons na camada n foi ajustado em $B_{II} = 0,85$. Isto demonstra o caso de uma interface que não é perfeitamente bloqueadora, mas que permite a passagem que portadores de carga minoritários atravessem a interface de uma cada a outra. O valor da mobilidade efetiva feito pelo ajuste linear da curva é $\mu_{\text{eff}} = 6,64 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e o valor ajustado para a mobilidade de recombinação é de $\mu_r = 2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. A partir das mobilidades de recombinação podemos estimar o coeficiente de recombinação. Há três possibilidades diferentes de calcular o coeficiente der recombinação k_r :

- Pela equação (1.4), onde a soma das mobilidades dos portadores de carga é usada. Como o valor das mobilidades é considerado igual nos três dispositivos experimentais, o valor do coeficiente de recombinação é o mesmo nestes dispositivos, e possui valor igual a $k_r = 6,33 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Calculando com a mesma equação do primeiro caso, entretanto, a soma das mobilidades é substituída pela mobilidade do portador de menor velocidade [66].

E como no primeiro caso, o valor do coeficiente de recombinação é igual para os três casos e seu valor é igual a $k_r = 2,71 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$.

- Pela equação (2.19), proposta por Lampert, que calcula o coeficiente de recombinação como função da mobilidade de recombinação μ_r . Para os três dispositivos, os valores do coeficiente de recombinação são diferentes.

Para a curva da **Figura 4.4**, o valor do coeficiente de recombinação calculado pela equação (2.19) é $k_r = 2,53 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$.

Para as curvas das figuras seguintes, os valores mencionados para o coeficiente de recombinação são referentes ao terceiro caso citado acima. A razão para essa escolha ficará clara no final desta seção.

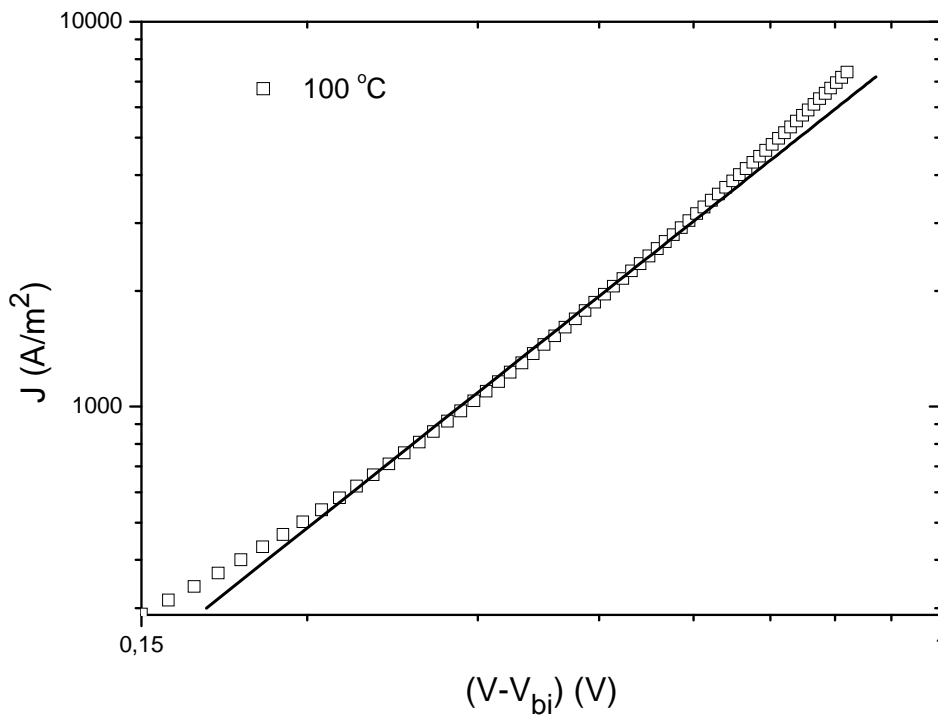


Figura 4.5 – Curva experimental para um dispositivo bicamada com tratamento térmico de 100 °C PSiF:DBT / C₆₀. Espessura $L_n = 30 \text{ nm}$ e $L_p = 23 \text{ nm}$. A curva contínua representa o ajuste linear da curva experimental.

A **Figura 4.5** é para o caso onde a camada polimérica do dispositivo PSiF/C₆₀ passou por tratamento térmico a 100 °C. As espessuras são $L_n = 30 \text{ nm}$ e $L_p = 26 \text{ nm}$. Os valores das mobilidades são os mesmos da **Figura 4.4**.

A mobilidade efetiva e a mobilidade de recombinação para esta curva é, respectivamente de $\mu_{\text{eff}} = 5,05 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $\mu_r = 1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$. O coeficiente de recombinação calculado pelo equação (2.19) possui um valor de $k_r = 1,32 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$.

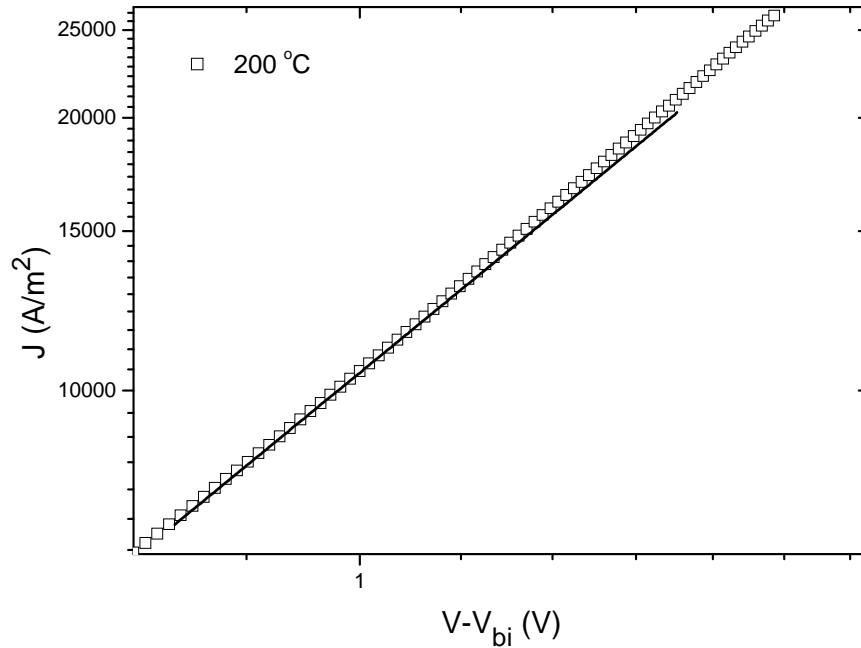


Figura 4.6 – Curva experimental para um dispositivo bicamada com tratamento térmico de 200 °C PSiF:DBT / C₆₀. Espessura $L_n = 25 \text{ nm}$ e $L_p = 25 \text{ nm}$. A linha contínua representa o ajuste teórico da curva experimental.

A **Figura 4.6** a curva experimental para o dispositivo tratado a 200 °C, e o ajuste teórico feito através do modelo de bicamada, representado pela linha contínua. As espessuras das camadas são $L_n = 25 \text{ nm}$ e $L_p = 25 \text{ nm}$. As mobilidades possuem os mesmo valores das duas curvas anteriores. A mobilidade efetiva calculada é de $\mu_{\text{eff}} = 4,42 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$. A mobilidade de recombinação é $\mu_r = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$, e coeficiente de recombinação de $k_r = 3,61 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$.

Como já poderia ser previsto, a mobilidade efetiva diminui conforme o valor da mobilidade de recombinação aumenta. Isto porque se mais cargas se recombinaem, maior é o efeito de carga espacial no dispositivo e, portanto, sua mobilidade efetiva é maior. O dispositivo com menor mobilidade foi o tratado termicamente a 200 °C, onde a mobilidade de recombinação é maior.

O valor do coeficiente de recombinação medido experimentalmente é de $6 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$ [67], a ordem de grandeza deste valor confere com os dos valores

calculados pela equação (2.19) e que foram apresentados nos resultados dos ajustes feitos em cada uma das curvas das figuras apresentadas nesta seção. Os materiais usados na construção dos dispositivos experimentais [67] para o valor encontrado do coeficiente de recombinação não são os mesmos usados na construção dos dispositivos mostrados neste capítulo, entretanto, o sistema de heterojunção polímero/fulereno é o mesmo nos dois casos, o que nos permitiu a comparação entre os valores ajustados teoricamente e o encontrado experimentalmente para o coeficiente de recombinação.

O dispositivo com valor para o coeficiente de recombinação mais próxima ao valor experimental é para o tratado termicamente a 200°C. Isto sugere que o tratamento térmico aumenta a recombinação dos portadores de carga, o que explica o baixo valor encontrado para a resistência “shunt” [85] (ligado à recombinação) neste dispositivo.

4.3 Ajuste teórico: Modelo de heterojunção “mista”

Como citado no capítulo 3 (seção 3.2), as interfaces entre materiais orgânicos em dispositivos de heterojunção bicamada não são ideais, mas possuem uma rugosidade no contato dos materiais que simula uma região de heterojunção de volume. A este dispositivo chamamos de heterojunção “mista”.

Os autores na referência [85] fizeram uma medida pelo método experimental AFM para calcular o valor da espessura da rugosidade dos dispositivos de PSiF/C₆₀ onde para o dispositivo “sem tratamento térmico” este valor é de 22,34 nm. Mostraremos o resultado para o ajuste teórico de uma das curvas experimentais citadas na seção anterior deste capítulo, usando agora o modelo proposto no capítulo 3 (seção 3.2).

A **Figura 4.7** mostra o caso de um dispositivo bicamada de PSiF:DBT/C₆₀ “as cast”, sem passar por tratamento térmico. Para o ajuste das curvas experimentais é usado no modelo o valor das mobilidades dos portadores de carga usados na seção anterior, $\mu_n = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $\mu_p = 1,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$. O valor da espessura total é de $L = 56 \text{ nm}$. O valor da espessura da região mista é como sendo o valor da rugosidade medida experimentalmente, $L_m = 22,34 \text{ nm}$. E o valor da espessura da camada

puramente de elétrons e puramente de buracos é a subtração do valor da espessura mista da espessura total do dispositivo dividido para cada camada.

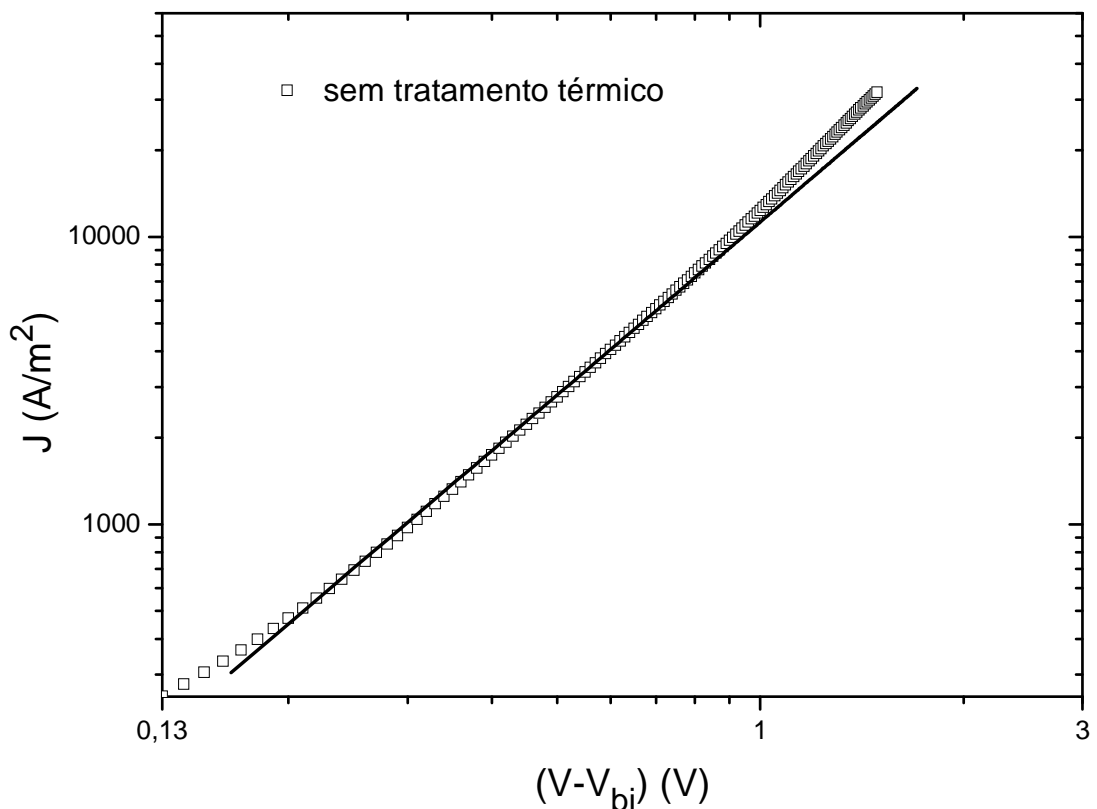


Figura 4.7 – Curva experimental para um dispositivo bicamada sem tratamento térmico de PSiF:DBT / C₆₀. A linha contínua representa o ajuste teórico da curva experimental.

O valor para a mobilidade de recombinação da **Figura 4.7** é dado por $\mu_r = 8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V.s}$, com uma mobilidade efetiva de $\mu_{\text{eff}} = 6,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$. E o coeficiente de recombinação calculada pela equação (2.19) é $2,1 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$.

Apesar deste modelo incluir a região de rugosidade presente nos dispositivos fotovoltaicos de bicamada, foi o que apresentou o resultado mais distante do encontrado na literatura, e que não foi possível ajustar as curvas experimentais dos dispositivos que passaram por tratamento térmico. Para que sejam feito os ajustes nesses casos, seria necessário usar valores diferentes para a mobilidade dos portadores de buracos após eles passarem por tratamento térmico.

Capítulo 5 - Conclusão

Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

A medida da mobilidade efetiva em dispositivos semicondutores orgânicos é de extrema importância para o estudo da efetividade do transporte dos portadores de cargas.

Dois modelos teóricos foram propostos para a medida da mobilidade efetiva em dispositivos de heterojunção bicamada. A motivação para o estudo desses modelos foi o de facilitar a caracterização da mobilidade efetiva por grupos que trabalham em laboratórios. O primeiro modelo considera uma interface abrupta entre os dois materiais do dispositivo bicamada, enquanto o segundo, considera uma interface próxima do real, uma interface rugosa onde há uma mistura entre os dois materiais.

Os modelos foram estendidos a partir da solução de Parmenter e Ruppel para injeção bipolar em um dispositivo monocamada. O primeiro modelo assume uma interface abrupta entre os dois materiais. Experimentalmente sabe-se que tal interface ideal não é plausível, mas através deste modelo é possível se estimar a efetividade da barreira de potencial na interface em bloquear a passagem de portadores de carga minoritários de uma camada a outra do dispositivo. O segundo modelo, mais simples em sua formulação, sugere que três regiões distintas no dispositivo, duas regiões onde a condução de carga é puramente de carga espacial de buracos e elétrons na camada doadora e na camada aceitadora, respectivamente, a outra região onde há uma mistura entre os dois materiais.

Usando estes dois modelos sugeridos, foi possível estimar a mobilidade de recombinação e a constante de recombinação de Langevin em dispositivos de heterojunção bicamada, confeccionados no laboratório DINE da Universidade Federal do Paraná.

Uma proposta para trabalhos futuros é testar o modelo de heterojunção “mista” para casos onde a espessura da rugosidade e o valor da mobilidade dos portadores de carga são considerados como variáveis e não como constantes

invariantes aos possíveis processos térmicos aplicados nos dispositivos feitos em laboratório.

Apêndice A

Modelo de dispositivos multicamadas graduados para diodos orgânicos emissores de luz

A solução para o transporte de dois portadores de carga em um material isolante para um dispositivo de camada única foi primeiramente resolvido analiticamente por Parmenter e Ruppel [79] como mostrado na seção anterior, para as curvas de corrente – tensão nos casos aproximados da mobilidade de recombinação.

Neste apêndice, será apresentada a extensão do modelo de Parmenter e Ruppel para um diodo orgânico emissor de luz (sigla do inglês, “*OLED*”) multicamada, realizado pelos autores Gusso, Ma, Hümmelgen e da Luz [83].

Estruturas multicamadas que consistem de camadas individuais de materiais transportadores de elétrons e buracos permitem o aperfeiçoamento da injeção, transporte e recombinação de carga. Também já foram usadas camadas combinadas de materiais transportadores de elétrons (sigla do inglês, “*ETMs*”) e materiais transportadores de buracos (sigla do inglês, “*HTMs*”) com a mesma intenção de aperfeiçoamento. Seguindo este conceito, dispositivos graduados de regiões emissivas alcançaram uma eficiência quântica, potência e brilho ainda melhores que os dispositivos baseados em camadas combinadas e bicamada.

Para um dispositivo multicamadas graduado, a região emissiva é feita de diversas camadas, cada uma com uma concentração relativa diferente de ETM e HTM que compõe a mistura, respectivamente, *tris*-(8-hydroxyquinoline) aluminum (*Alq₃*) e *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1,1'-biphenyl)-4,4-diamine (*NPB*). A concentração de *NPB* cresce gradativamente do cátodo para o ânodo, e o *Alq₃* cresce gradativamente do ânodo para o cátodo.

A princípio, grandezas como o campo elétrico ou densidade de elétrons nas interfaces internas que separam as camadas poderiam implicar em uma descrição microscópica detalhada dos mecanismos de injeção sobre tais interfaces, mas isto é muito complicado. Entretanto, para dispositivos graduados tais condições de contorno podem ser determinadas de uma maneira simples.

Um dispositivo graduado possui uma estrutura multicamadas onde a concentração dos dois materiais possuem diferentes valores em cada camada. De uma variação gradual das concentrações se espera que o nível LUMO e o HOMO não mudem consideravelmente de uma camada pra outra. O transporte de carga ocorre através dos elétrons que são injetados no LUMO e dos buracos no HOMO. Se o HOMO e o LUMO não variam drasticamente ao longo do dispositivo, não se espera um forte acúmulo de cargas na interface, como é observado quando um *gap* existe entre os dois níveis de diferentes camadas, o que resultaria numa mudança abrupta do campo elétrico nas interfaces. Além disso, se o acoplamento de van der Waals entre as moléculas dos dois materiais é fraca, seus respectivos orbitais moleculares permanecem basicamente imutáveis. Então, os elétrons “saltam” através do LUMO de um material e os buracos através do HOMO do outro material até eles se recombinarem. Estas são as hipóteses feitas. Finalmente, o valor dos parâmetros que podem mudar nas diferentes camadas são as mobilidades de elétrons e buracos e as constantes dielétricas.

Para N camadas no dispositivo, tem-se $N-1$ interfaces internas (**Figura A.1**). Considera-se que a recombinação entre os portadores de carga é do tipo Langevin [64], então $v_n + v_p = 2$. As condições de contorno e o valor do parâmetro v_n no cátodo e no ânodo é $B_c \sim 1$ e $v_n \sim 2$, e $B_a \sim 0$ e $v_n \sim 0$, respectivamente. As características de corrente-tensão são dadas por:

$$\frac{V}{J^{1/2}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{2\mu_0^{(i)} L_i^3}{\epsilon^{(i)} \epsilon_0 \mu_e^{(i)} \mu_h^{(i)}} \right)^{1/2} K_i^{3/2} \times \int_{B_{i-1,i}}^{B_{i,i+1}} dB B^{3/2} v_e^{(i)-1} (1-B)^{2-3/2} v_e^{(i)} \quad (1)$$

Onde:

$$K_i = \int_{B_a}^{B_c} dB B v_e^{(i)-1} (1-B)^{1-v_e^{(i)}} \quad (2)$$

O propósito deste modelo é comparar diferentes dispositivos graduados, procurando por perfis de concentração que aperfeiçoam o desempenho do dispositivo. A variação da concentração é medida através de $r = \frac{[HTM]}{[ETM] + [HTM]}$. Foram investigados os perfis de concentração que minimizassem o valor da relação $V/J^{1/2}$, que conduziriam para o melhor desempenho do dispositivo.

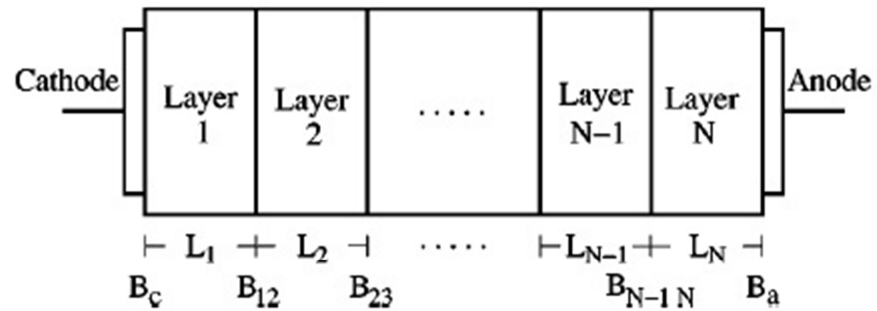


Figura A.1 – Representação esquemática de um dispositivo multicamadas.

Este modelo pode ser usado para encontrar, através de simulações, os parâmetros que otimizam a eficiência dos dispositivos multicamadas graduados de OLED's. O único requisito é a necessidade de se conhecer como as mobilidades efetivas de elétrons e buracos dependem da concentração das camadas mistas.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. L. Loo e I. McCulloch, "Progress and Challenges in Commercialization of Organic Electronics," *MRS Bull.*, **33**, 653–662, (2008).
- [2] E. C. Chang, C. I. Chao, e R.-H. Lee, "Enhancing the efficiency of MEH-PPV and PCBM based polymer solar cells via optimization of device configuration and processing conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, no. 3, 1919–1924, (2006).
- [3] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, e Y. Yang, "Solvent annealing' effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes," *Adv. Funct. Mater.*, **17**, no. 10, 1636–1644, (2007).
- [4] M. Hiramoto, H. Fujiwara, e M. Yokoyama, "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments," *Appl. Phys. Lett.*, **58**, no. 10, 1062, (1991).
- [5] H. E. Katz e J. Huang, "Thin-Film Organic Electronic Devices," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**, no. 1, 71–92, (2009).
- [6] C. J. Brabec e J. R. Durrant, "Solution-Processed Organic Solar Cells," *MRS Bull.*, **33**, (2008).
- [7] F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, no. 4, 465–475, (2009).
- [8] J. M. Ball, R. K. M. Bouwer, F. B. Kooistra, J. M. Frost, Y. Qi, E. B. Domingo, J. Smith, D. M. de Leeuw, J. C. Hummelen, J. Nelson, A. Kahn, N. Stingelin, D. D. C. Bradley, e T. D. Anthopoulos, "Soluble fullerene derivatives: The effect of electronic structure on transistor performance and air stability," *J. Appl. Phys.*, **110**, no. 1, 014506, (2011).
- [9] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, S. Wang, Z. W. Liu, e Z. H. Lu, "Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic," *Nat. Photonics*, **5**, 753–757, (2011).
- [10] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, and M. D. McGehee, "Polymer-based solar cells," *Mater. Today*, 10, no. 11, 28–33, (2007).
- [11] Anderegg, W. R. L.; Prall, J. W.; Harold, J.; Schneider, S. H. Expert credibility in climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107** (27), 12107-12109, (2010).
- [12] Fighting Climate Change: Human Solidarity in a Divided World; United Nations Development Programme: 2007/2008.
- [13] REN21, Renewables 2014 Global status report, REN21 Secretariat, Paris, (2014).

- [14] International Energy Agency, World energy outlook 2013, Organization for Economic Cooperation & Development, Paris, 2013.
- [15] "Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018,". www.epia.org. EPIA-European Photovoltaic Industry Association. Retrieved 30 June 2014.
- [16] Canevarolo Jr. S. V., Ciência dos Polímeros, Artliber Editora Ltda, São Paulo, (2002)
- [17] Chiang, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1472–1472 (1978).
- [18] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, e A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [19] R. A. Zoppi, e M. A. D. Paoli, Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova* **16**, 560 (1993).
- [20] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford University Press (1999).
- [21] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Fourth Edition, Prentice Hall, (2003).
- [22] A. R. V. Benvenho, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2005).
- [23] R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, 1st Edition, Clarendon Press, Oxford (1955).
- [24] L. Benatto, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2014).
- [25] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, Inc., (1976).
- [26] K. W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2002).
- [27] A. Miller e E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 745, (1960).
- [28] D. Monroe, Hopping in exponential band tails, *Physical Review Letters*, **54**, 146–149, (1985).
- [29] D. Hertel, H. Bässler, Photoconduction in amorphous organic solids, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, **9**, 666-688, (2008).
- [30] S. D. Baranovskii, "Charge Transport in Disordered Organic Solids with Applications in Electronics", John Wiley & Sons, Inc., (2006).
- [31] S. Na, S. Kim, J. Jo, et al., "Efficient and flexible ITO free organic solar cells using highly conductive anodes." *Adv. Matt.* **20**, 4061 (2008).

- [32] F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, et al., "Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes", *Adv. Mater.*, **14**, 662–665, (2002) .
- [33] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, et al., "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062–1065, (1991).
- [34] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, et al., "Investigation of the effects of doping and postdeposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) films", *Adv. Func. Mater.* **15**, 290–296, (2005).
- [35] A. Garcia, G. C. Welch, E. L. Ratcliff, D. S. Ginley, G. C. Bazan, D. C. Olson, *Adv. Mater.* **24**, 5368 (2012).
- [36] S. Murase, Y. Yang, *Adv. Mater.* **24**, 2459, (2012).
- [37] L. A. A. Petterson, L. S. Roman, O. Inganäs, *Journal Appl. Phys.*, **86**, 487, (1999).
- [38] M. Koehler, L. S. Roman, O. Inganäs, M. G. E da Luz, *Journal Appl. Phys.*, **92**, 5575, (2002).
- [39] M. Koehler, L. S. Roman, O. Inganäs, M. G. E. da Luz, *Journal Appl. Phys.*, **96**, 40, (2004).
- [40] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1288, (2002).
- [41] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2a edicao, Wiley-Interscience, New York, (1981).
- [42] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, Markov, D. E. "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells", *Adv. Mater.*, **19**, 1551-1566, (2007).
- [43] Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, (2007).
- [44] N. A. D. Yamamoto, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR, (2014).
- [45] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789, (1995).
- [46] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **60**, 532, (1995).
- [47] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3371, (2003).

- [48] D. F. Kronholm e J. C. Hummelen Capítulo 5, “Fullerene-based Acceptor Materials”. C. Brabec, U. Scherf, e V. Dykonov, “Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (2008).
- [49] R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, e M. Drees, *Nature Materials* **8**(3), 208 212, (2009).
- [50] C. Z. Li, C. C. Chueh, H. L. Yip, J. Zou, W. C. Chen, e A. K. Y. Jen, *Journal of Materials Chemistry* **22**(30), 14976 14981, (2012).
- [51] C. J. Brabec, *Organic Photovoltaics*. Springer, (2003).
- [52] J. D. Servaites, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 163302, (2009).
- [53] J. Min, Z. G. Zhang, M. Zhang e Y. Li, *Polym Chem-Uk*, **4**, 1467. 188, (2013)
- [54] W. Brütting, “Introduction to the physics of organic semiconductors. In: *Physics of organic semiconductors*”, 1–14, (2006).
- [55] C. Deibel and V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 096401, (2010).
- [56] N. J. M, C. R. *Physique*, **3**, 523–542, (2002).
- [57] P. Peumans, A. Yakimov e S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3693, (2003).
- [58] S. Günes, H. Neugebauer e N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338 (2007).
- [59] B. A. Gregg e M. C. Hanna, “Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation,” *J. Appl. Phys.*, **93**, 6, 3605–3614, (2003).
- [60] T. M. Clarke and J. R. Durrant, “Charge photogeneration in organic solar cells”, *Chem. Rev.*, **110**, 11, 6736–67, (2010).
- [61] M. G. Harrison, J. Gruner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B*, **55**, 7831, (1997).
- [62] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie e P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203502, (2005).
- [63] A. Macedo, C. Marchiori, I. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, e L. R. Roman, *App. Phys. Lett.*, **98**, 253501-1-253501-3 (2011).
- [64] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28**, 433 (1903).
- [65] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* **80**, 4157 (1984).
- [66] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, e P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 052104 (2006).

- [67] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, D. Vanderzande, R. Osterbacka, M. Westerling, e G. Juska, Appl. Phys. Lett. **86**, 112104, (2005).
- [68] W. Shockley e R. C. Prim, Physical Review, **90**, 753, (1953).
- [69] G. C. Dacey, Physical Review, **90**, 759, (1953).
- [70] A. Rose e R. W. Smith, Physical Review, **97**, 1531 (1955).
- [71] A. Rose, Physical Review, **97**, 1538, (1955).
- [72] M. A. Lampert, Physical Review, **103**, 1648, (1956).
- [73] N. F. Mott, e R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Clarendon Press, Oxford, (1940).
- [74] M. A. Lampert e A. Rose, Phys. Rev., **121**, 26, (1961).
- [75] M. Pope, e C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", Oxford University Press, (1999).
- [76] B. Movaghar, A. Yelon, e M. Meunier, Chemical Physics **146**, 389, (1990).
- [77] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, e H. Bissler, Journal of Chemical Physics **94**, 5447, (1991).
- [78] M. Koehler, O. Inganas, L. R. Roman, e M. G. E. da Luz, Journal of Applied Physics, **92**, 5575, (2002).
- [79] R. H. Parmenter and W. Ruppel, J. Appl. Phys., **30**, 1548, (1959).
- [80] M. A. Lampert, e P. Mark, "Current Injection in Solids", Academic, New York, (1970).
- [81] K. C. Kao, e W. Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon, Oxford, (1981).
- [82] L. M. Rosenberg e M. A. Lampert, J. Appl. Phys. **41**, 508, (1970).
- [83] A. Gusso, D. Ma, I. A. Hummelgen e M. G. E. da Luz, "Modeling of organic light-emitting diodes with graded concentration in the emissive layer", Journal of Applied Physics, **95**, 4, 2056 (2004).
- [84] G. A. H. Wetzelaer, N. J. Van der Kaap, L. J. A. Koster e P. W. M. Blom, Adv. Energy. Mat., "Quantifying Bimolecular Recombination in Organic Solar Cells in Steady State", (2013).

- [85] C. F. N. Marchiori, N. A. D. Yamamoto, C. F. Matos, J. Kujala, A. G. Macedo, Filip Tuomisto, A. J. G. Zarbin, M. Koehler, e L. S. Roman, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133301, (2015)
- [86] Y. Zhang, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 143504, (2011).
- [87] W. C. Su, C. C. Lee, S. W. Liu, C. F. Lin, C. C. Chou, B. Y. Huang, C. W. Cheng, *Jpn.J. Appl. Phys. Lett.*, **53**, 03CE0, (2014).
- [88] G. Hughes e M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **15**, 94-107, (2005).